

28



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"

**DESARROLLO DE UN METODO PARA EVIDENCIAR
LA ESTABILIDAD TERMICA DE PET
USANDO CDB**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

CARLOS ISMAEL RANGEL RANGEL

DIRECTOR DE TESIS:

DR. FAUSTINO MIJANGOS SANTIAGO

MEXICO

2001

297237



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/501/2001

ALUMNO: **Rangel Rangel Carlos Ismael.**
P r e s e n t e .

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q. Eduardo Loyo Arnaud
Vocal:	Dr. Faustino Mijangos Santiago
Secretario:	Fis. Carlos Javier Martínez Gómez
Suplente:	M en C. Roberto Mendoza Serna
Suplente:	M en C. Néstor Noé López Castillo

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 20 de Enero del 2001.

ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
JEFE DE LA CARRERA

AEMG/isa*

AGRADECIMIENTOS

DIOS

Gracias por brindarme la oportunidad de **vivir y tener una familia que me ha dado su corazón y su vida** para llegar hasta aquí, ya que todo lo bueno proviene de El.

Gracias por la **fortaleza** con que me ha **tolerado**, el **apoyo** (ya sea grande o pequeño, el que vi y el que no vi) y el **conocimiento que he tomado de El** para poder ser, en parte, lo que soy.

Gracias por todos vuestros sacrificios, por tenerle paciencia y amor al hombre

Ing. Carlos Harrison Beristain

Con respeto y admiración por la **gran confianza que me ha demostrado**; me ha brindado la *primera oportunidad* de laborar como Ingeniero Químico

A Rosa María Cruz Hernández

Por **confiar en mí sin conocerme** personalmente, por **apoyarme** hasta el final, por darme **ánimos** y hacerme **reflexionar**. Fue la chispa que permitió **redirigir** mis ideas para con quienes debo estar agradecido. Por que estuvo siempre a **un lado de mí**, sin que yo me diera cuenta en muchas ocasiones.

Con respeto y admiración por esas cualidades humanas.

¡ GRACIAS !

Dr. Faustino Mijangos

Por su infinito **apoyo** y gran **confianza que me ha demostrado**; me ha abierto las fronteras de una *nueva forma de vida*.

Compañeros de Celanese

Con respeto por la **sencillez y paciencia** con la que me *recibieron*.

Por el **conocimiento** al que me permitieron *acceder* con su ayuda.

Familia

Por la **paciencia, comprensión, apoyo** que me han dado a lo largo de mi vida.

Por el **amor, deseos y cariño** que siento por ellos.

A mis padres

Este trabajo es un proyecto que inicié junto a mis padres y con esto lo terminé (junto a ellos). Esto es solo una parte de todos sus esfuerzos que se han visto recompensados. Gracias por entregarme su corazón, confianza y apoyo incondicional a lo largo de toda mi vida. Por estar a un lado de mí, tanto en momentos muy agradables como desagradables.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE ILUSTRACIONES	IV
GLOSARIO.....	VII
RESUMEN.....	X
CAPÍTULO 1	11
INTRODUCCIÓN.....	11
CAPÍTULO 2	15
GENERALIDADES.....	15
1. <i>Estabilidad y degradación de polímeros</i>	15
2. <i>El PET y su degradación</i>	19
2.1. Subproductos importantes.....	22
La importancia del DEG.....	24
2.2. Variables que afectan la degradación	27
La descoloración.....	30
Medición de la degradación.....	31
CAPÍTULO 3	32
MATERIALES Y EQUIPOS	32
1. <i>Resinas</i>	32
2. <i>Equipos y programas</i>	32
CAPÍTULO 4	33
PROCEDIMIENTOS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	33
1. <i>La preparación de la muestra</i>	33
2. <i>Preparación del equipo</i>	34
2.1. Experimento a tiempos largos.....	34
2.2. Experimento a tiempos cortos.....	34
3. <i>La corrida del experimento</i>	34
4. <i>Procesamiento de la información</i>	35
CAPÍTULO 5	36
RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	36
1. <i>Termogramas</i>	36
1.1. Calentamientos a tiempos largos.....	36
1.2. Enfriamientos a tiempos largos.....	36
1.3. Enfriamientos a tiempos cortos.....	36
2. <i>Experimento a tiempos largos</i>	36
3. <i>Experimento a tiempos cortos</i>	44
4. <i>Propuesta</i>	52

LISTA DE ILUSTRACIONES

<i>Número</i>	<i>Página</i>
FIGURA 1-1. LAS CUATRO ETAPAS QUE SE OBSERVAN EN LAS MEDICIONES DE ABSORCIÓN DE OXÍGENO POR ELASTÓMEROS.	18
FIGURA 1-2. EFECTO DEL OXÍGENO EN LA VISCOSIDAD DEL FUNDIDO A 305°C 21	
FIGURA 1-3. 1) LA TEORÍA DE TURKETT DE DEGRADACIÓN ALEATORIA Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS; 2) A PARTIR DE LOS DATOS DE VISCOSIDAD DEL FUNDIDO	22
FIGURA 1-4. REDES DE REACCIONES EN LA DEGRADACIÓN DE PET.....	24
FIGURA 1-5. LA TASA DE FORMACIÓN DE DEG EN DIFERENTES ETAPAS DE LA SÍNTESIS DE PET. A) PRECALENTAMIENTO, B) BAJO VACÍO	25
FIGURA 1-6. EFECTO DEL DEG EN EL PUNTO DE FUSIÓN DEL PET CRISTALINO	26
FIGURA 1-7. EFECTO DE LA HUMEDAD EN LA DEGRADACIÓN A 285°C.....	28
FIGURA 1-8. VARIACIÓN DE LOS GRUPOS FINALES CARBOXILO EN LAS MUESTRAS DE PET CON EL TIEMPO DE REACCIÓN PARA LA EXTENSIÓN DE LA CADENA PARA DIFERENTES CANTIDADES DE DIEPÓXIDO.	29
FIGURA 1-9. LOS TIEMPOS DE INDUCCIÓN DE LA DEGRADACION TERMOXIDATIVA DE MUESTRAS DE PET CON CADENA EXTENDIDA	30
FIGURA 4-1. COMPORTAMIENTO DE LA RESINA PET T-94 CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO (1, 16 Y 30 MIN) A 300°C.....	37
FIGURA 4-2. COMPORTAMIENTO DE LA RESINA PET – 1101 CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO (1, 16 Y 30 MIN) A 300 °C.....	38
FIGURA 4-3. COMPORTAMIENTO DE LA RESINA PET – 86N CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO (1, 16 Y 30 MIN) A 300°C.....	38
FIGURA 4-4. COMPORTAMIENTO DEL INICIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y DEL ENSANCHAMIENTO DE LA CURVA CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO PARA LA RESINA PET – 1101 A 300°C.....	39
FIGURA 4-5. COMPORTAMIENTO DEL INICIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y DEL ENSANCHAMIENTO DE LA CURVA CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO PARA LA RESINA PET –T-94.	40
FIGURA 4-6. COMPORTAMIENTO DEL INICIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y DEL ENSANCHAMIENTO DE LA SEÑAL DE ENFRIAMIENTO CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO PARA LA RESINA PET – 86N.....	40
FIGURA 4-7. COMPORTAMIENTO DE LA ENERGÍA LIBERADA POR GRAMO DE MATERIAL PARA LAS TRES RESINAS PET (T-94, 1101 Y 86N) CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO A 300°C.....	43

FIGURA 4-8. COMPORTAMIENTO DE LA CRISTALIZACIÓN Y DEL ENSANCHAMIENTO DE LA SEÑAL DE ENFRIAMIENTO CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO PARA LA RESINA PET – 86N N1 A 300°C.	44
FIGURA 4-9. COMPORTAMIENTO DEL INICIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y DEL ENSANCHAMIENTO DE LA SEÑAL DE ENFRIAMIENTO CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO PARA LA RESINA PET 9921W EASTMAN A 300°C.....	46
FIGURA 4-10. COMPORTAMIENTO DEL INICIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y DEL ENSANCHAMIENTO DE LA SEÑAL DE ENFRIAMIENTO CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO PARA LA RESINA PET 86N + 20PPM A 300°C.	46
FIGURA 4-11. COMPORTAMIENTO DEL INICIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y DEL ENSANCHAMIENTO DE LA SEÑAL DE ENFRIAMIENTO CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO PARA TODAS LAS RESINAS A 300°C.....	47
FIGURA 4-12. COMPORTAMIENTO DEL INICIO DE LA CRISTALIZACIÓN COMPARADA CON LA TEMPERATURA FINAL DE LA MISMA PARA LA RESINA 86N + 20 PPM SB A 300°C.....	48
FIGURA 4-13. COMPORTAMIENTO DEL INICIO DE LA TEMPERATURA DE INICIO Y FINAL DE LA CRISTALIZACIÓN PARA LA RESINA 86N N1 A 300°C.....	48
FIGURA 4-14. COMPORTAMIENTO DE LA TEMPERATURA INICIAL COMPARADA CON LA FINAL DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN. AMBAS CURVAS SE SEPARAN EN LA DEGRADACIÓN QUE SE OBSERVA DESPUÉS DE LOS PRIMEROS 0.5 MINUTOS.....	49
FIGURA 4-15. COMPORTAMIENTO DE LA TEMPERATURA FINAL E INICIAL DE LA CRISTALIZACIÓN A TRAVÉS DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO PARA LA RESINA 86N + 20PPM SB, TOMANDO COMO REFERENCIA EL TIEMPO MÁS BAJO CON O ₂	50
FIGURA 4-16. COMPORTAMIENTO DE LA TEMPERATURA FINAL E INICIAL DE LA CRISTALIZACIÓN A TRAVÉS DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO PARA LA RESINA 9921W EASTMAN, TOMANDO COMO REFERENCIA EL TIEMPO MÁS BAJO CON O ₂	51
FIGURA 4-17. COMPORTAMIENTO DE LA TEMPERATURA FINAL E INICIAL DE LA CRISTALIZACIÓN A TRAVÉS DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO DE LA RESINA 86N N1, TOMANDO COMO REFERENCIA EL TIEMPO MÁS BAJO CON O ₂	51
FIGURA 4-18. ESQUEMA QUE MUESTRA LOS ESTADOS DE MOVILIDAD DE LAS MOLECULAS DEGRADADAS Y NO DEGRADADAS CUANDO CRISTALIZAN....	53
FIGURA 4-19. TASA DE CRISTALIZACIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO PARA LOS EXPERIMENTOS A TIEMPOS LARGOS.	55
FIGURA 4-20. TASA DE CRISTALIZACIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO DE TRATAMIENTO PARA LOS EXPERIMENTOS A TIEMPOS CORTOS.	56

FIGURA 4-21. COMPORTAMIENTO DE LAS PENDIENTES OBTENIDAS DE LAS LINEALIZACIONES POR MATERIAL PARA AMBOS EXPERIMENTOS CON LÍMITE DE CONFIANZA DEL 95%	57
FIGURA 4-22. COMPORTAMIENTO DE LAS ORDENADAS AL ORIGEN POR RESINA CON UNA CONFIANZA DEL 95% PARA AMBOS EXPERIMENTOS	58

GLOSARIO

EG. Etilenglicol

DEG. Dietilenglicol

DSC. Differential Scanning Calorimetry ó **CDB** Calorimetría Diferencial de Barrido.

Las técnicas de análisis térmico de uso más frecuente son dadas en la tabla G1. El DSC es difícil de clasificar, ya que hay dos técnicas con el mismo nombre. Una es el DSC de compensación de eléctrica, el cual mide la corriente o el calor que entra. El otro es el DSC de flux de calor, el cual registra la diferencia de temperatura T_S (temperatura de la muestra)- T_R (temperatura de la referencia) como una función de T. Este último es conocido como DTA. Fuera de los que se indica en la tabla 1, existen otras técnicas como la termoluminiscencia, termomagnetometría, entre otros.

Tabla G1. Técnicas de análisis térmico usadas más frecuentemente

<i>Técnica</i>	<i>Parámetro medido</i>	<i>Instrumento utilizado</i>	<i>Sensor o transductor</i>
Termogravimetría (TG)	Masa	Termobalanza	Balanza registradora
Termogravimetría derivada (DTG)	dm/dt		
Análisis térmico diferencial (DTA)	$T_S - T_R$	DTA	Termopar, termostato
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	dH/dt	DSC	Resistencia de Pt ¹ , termómetro
Análisis termomecánico (TMA) ² (dilatometría)	Deformación, volumen o longitud, Módulo / humedad	Dilatómetro	LVDT
Termomecanometría dinámica ³	Módulo / humedad	Muchos instrumentos	Varios
Análisis o detección desarrollada de gas (EGD, EGA)	Conductividad térmica ⁴	EGD o EGA	Celdas TC u otros
Termooptometría ⁵	Emisión de luz o	Muchos diferentes	Fotodetector

¹Únicamente el DSC de compensación eléctrica. El DSC de flux de calor utiliza termopares como detectores.

² Este determina la deformación de una sustancia bajo una carga no-oscilatoria. La dilatometría concierne al cambio de dimensiones en una sustancia. Ambos utilizan LVDT (transformador diferencial de voltaje) como el transductor.

³ Frecuentemente llamado análisis mecánico dinámico (DMA), el método aplica para una carga oscilatoria y mide el módulo y/o humedad de la sustancia como una función de la temperatura. El análisis de torsión trenzado (TBA) es un caso particular en el cual la muestra es soportada en una trenza.

⁴ Para mediciones EGD, la técnica EGA puede emplear varias técnicas analíticas como GC, MS, entre otros.

	transmitancia	instrumentos ⁵	
Termoelectrometría	Corriente o resistencia	Conductividad eléctrica	Diferentes tipos
Termosonimetría	Sonido, velocidad del sonido	Muchos diferentes instrumentos	Cristal piezoeléctrico

El DTA y el DSC son dos de las dos técnicas con mayor aplicación, la otra es TG. Las aplicaciones de esta técnica son listadas en la tabla G2:

Tabla G2. Algunas aplicaciones de DTA y DSC

<i>Catalisis</i>	<i>Reacciones de descomposición</i>
Materiales poliméricos	Diagrama de fases
Grasas lubricantes	Cinética de reacción
Grasas y aceites	Reacciones en estado sólido
Compuestos coordinados	Reacciones de deshidratación
Carbohidratos	Daños debido a la radiación
Aminoácidos y proteínas	Calores de adsorción
Sales metálicas hidratadas	Calores de reacción
Oxidos no metálicos y metales	Calores de polimerización
Carbón y lignito	Calores de sublimación
Madera y sustancias relacionadas	Reacciones de desolvatación

OIT. Oxidative Induction Time. Tiempo de Inducción a la Oxidación o Tiempo de Inicio a la Oxidación.

Se define como el tiempo de inicio a la oxidación de un espécimen a evaluar expuesto a un gas oxidante a una elevada temperatura. Se usa como un índice para estimar la estabilidad relativa de materiales a la oxidación. Típicamente es usado como una herramienta de control de calidad y para rangos de efectividad de vanos inhibidores a la oxidación agregados a productos de hidrocarburos, como polímeros, grasas, entre otros.

Las mediciones de OIT se realizan en un DSC a través de programas de temperatura a los que se somete la muestra, que está en contacto con el ambiente a una temperatura de evaluación bajo una atmósfera inerte. Cuando la temperatura de prueba es alcanzada y se alcanza el equilibrio, se cambia la purga de gas inerte a un gas oxidante y se comienza a tomar el tiempo. El tiempo transcurrido desde el primer contacto con el gas oxidante (t_0) hasta el inicio a la oxidación (t_{OIT}) es tomado como el OIT.

PET. Polietileno Tereftalato, Poli (tereftalato de etileno).

Para fines de este trabajo, el PET puede definirse como un polímero sintético (poliéster) y termoplástico que se obtiene de una reacción de policondensación a partir de etilenglicol y ácido tereftáico.

El polímero PET es un termoplástico de cadena lineal que puede ablandarse por calentamiento y endurecerse por enfriamiento en un proceso físico reversible. Pero el uso repetido de

⁵ Incluye termofotometría, termoespectrometría, termorelectometría, termoluminiscencia.

calentamiento o un tiempo de exposición alto al calor provoca la degradación térmica del material, así que puede ser calentado un limitado número de veces, para darle un uso determinado⁶.

El politereftalato de etileno es un material con aplicaciones crecientes (actualmente), entre sus usos destacan:

1. **Envase y empaques.** Sus propiedades de barrera a gases y resistencia química, hace que tenga un buen desempeño. Los empaques que comúnmente se elaboran son tarros y frascos para envasar bebidas, alimentos, productos cosméticos y farmacéuticos.
2. **Electrodomésticos.** Como bases de carcasas de aparatos de mediano y pequeño tamaño, tostadoras, hornos de convección, freidoras, tenazas eléctricas, planchas, secadoras de pelo y otros.
3. **Eléctrico y electrónico.** Tales como carcasas para motores eléctricos, engranes, transformadores, capacitores y circuitos impresos.
4. **PET grado película.** Empaque de alimentos como base para laminados termosellables o metalizados. Empaque de productos sensibles a la humedad que requieren de larga vida de anaquel tales como dulces, galletas, etc. Películas que se encuentran químicamente preparadas, para asegurar la adhesión de tintas y recubrimientos que no se adhieren bien. Se puede imprimir, metalizar, laminar y colorear.
5. **Pet grado fibra.** Por su resistencia se emplea en telas tejidas y cordeles, partes de cinturones de seguridad, hilos de costura y cuerda para llantas. Debido a su baja deformación a la ruptura y alta tenacidad, también se utiliza para mangueras, entre otros.
6. **Otros** como cuerpos de plumas, partes de bicicleta, calculadoras de bolsillo, películas de rayos X, clips, cepillos de dientes, etc.

Algunas de las empresas que actualmente distribuyen, fabrican y venden resina PET son:

1. DuPont Engineering Polymers
2. Eastman Chemical Co.
3. Goodyear.
4. Arvea Specialities Corp.
5. Shell Chem. Co.

TPA. Terephthalic Acid o Ácido Tereftálico

⁶ Para ver una descripción detallada de cada una de las partes de la definición, puede consultarse a Rodríguez Ferdinand, Capítulo 2. Ver ref. 36.

U. N. A. M.

Resumen

DESARROLLO DE UN METODO
PARA EVIDENCIAR LA
ESTABILIDAD TÉRMICA DE PET
POR CDB

por Carlos Ismael Rangel Rangel

Presidente del comité supervisor: Dr. Faustino Mijangos Santiago

La reproducción del comportamiento de la resina PET bajo las condiciones de operación es relevante, debido a los cambios que ésta sufre durante el proceso. Dos de los fenómenos importantes son la descomposición y oxidación que presenta el material con la temperatura, los cuales definen su estabilidad térmica. Para estudiar este comportamiento se ha propuesto la implementación de un método que permita evidenciar la estabilidad térmica del material utilizando calorimetría diferencial de barrido (CDB).

Utilizándose resina de diferentes tipos y proveedores, se llevaron a cabo pruebas de oxidación y autooxidación. Las condiciones son atmósferas de N_2 y O_2 con flujos de 45 ml/min, se calentaron las muestras de 30°C - 300°C con tasa de 10°C/min manteniéndose por diferentes tiempos a esta temperatura (etapa isotérmica). Este es seguido de un enfriamiento de 250°C - 100°C con tasa de 2 °C/min y pesos de 5 mg. Los resultados observados fueron un ensanchamiento significativo entre los diferentes termogramas de la cristalización a partir del material fundido, indicando una reducción significativa del peso molecular del material, además de un cambio de color asociado al tiempo de la etapa isotérmica a alta temperatura. Con esta información se obtuvo una correlación entre el tiempo isotérmico y la tasa de cristalización.

Se concluyó que (1) la calorimetría sirve para evidenciar la estabilidad térmica de la resina PET, (2) se puede evaluar la estabilidad térmica a partir de la metodología desarrollada y (3) existe correlación entre el tiempo isotérmico y la tasa de cristalización para la resina PET.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Como resultado de la demanda de materiales con propiedades nuevas y mejoradas, se llevan a cabo avances en los polímeros. Su uso es muy común e importante, ya que está sustituyendo a los metales, madera, vidrio y a otros debido a sus propiedades. La sustitución de dichos materiales depende del área en la que se usan y de las condiciones de operación a las cuales estén sujetas. Algunos ejemplos como es el caso de la industria del empaque, con la guerra entre el poliéster y el vidrio.⁷

Los poliésteres⁸ se usan en la fabricación de pinturas, películas, fibras textiles y plásticos que, reforzados con fibra de vidrio, permiten la producción de piezas utilizadas en la manufactura de embarcaciones e industria automotriz, entre otros.

Dicha resina sufre transformaciones⁹ para poder llegar al producto final o intermedio. Los procesos mediante los cuales se transforma la resina pueden ser extrusión, soplado, termoformado, entre otros.

⁷ Muchas industrias han adoptado al PET como su material de empaque, tal es el caso de la industria de las bebidas, como por ejemplo los refrescos, agua y otros. Por ejemplo, el PET ofrece varias ventajas como botella sobre el vidrio como (a) Menor peso a volúmenes iguales, la relación PET / Vidrio es de 1 / 5, (b) Las propiedades de barrera O₂ y CO₂ no son muy altas, (c) Excelente transparencia y brillo, (d) Alta dureza (resistencia a ser rayado), (e) Alta resistencia al impacto (caídas de 2.5 m), (f) Buena resistencia química, (g) No hay contraindicaciones para el uso con alimentos (existe carta de "no objeción" de FDA), (h) Reciclable para otros usos y (i) No es caro.

⁸ Existen materiales que compiten o compiten con el PET, tales como el vidrio (baja resistencia a impactos), PVC (que es un material que desprende cloruro de vinilo, el cual es un compuesto cancerígeno), PE (carece de buenas propiedades de barrera) y otros.

En los procesos mencionados anteriormente la resina es fundida por algún medio (aceite, fuego directo, electricidad u otro) con el fin de darle la forma deseada. Posteriormente, sigue un enfriamiento que le permite al producto mantener la forma producida durante el procesado.

Las áreas de investigación y desarrollo de las grandes empresas, requieren de relacionar las propiedades del material con el proceso. Así, todas las propiedades del producto final dependen fundamentalmente de la resina utilizada y de las condiciones de operación. Por lo tanto, lotes diferentes conllevan a propiedades diferentes.

A las condiciones de operación normales, los materiales sufren cambios en muchas de sus propiedades. Las resinas poliéster sufren cambios significativos dependiendo de las condiciones a las cuales han sido sometidas. La magnitud de la modificación del material depende de la estabilidad térmica del mismo.

El concepto de estabilidad térmica es importante para los poliésteres, pues un polímero con baja estabilidad puede sufrir una reducción grande del peso molecular durante el proceso. Esto conlleva a una variedad de problemas, incluyendo descoloración, altas velocidades de flujo en tuberías, ruptura del producto y problemas de textura, debido a la reducción de la viscosidad del material y la formación de subproductos a partir de la reacción de degradación puede afectar el sabor si no se controla en caso de productos empacados con PET.

⁹ Actualmente, para el caso de la industria de los refrescos, el éxito del PET con las bebidas carbonatadas se debe a la calidad del empaque aunado a las mejoras en las tecnologías de procesamiento. Todo esto le brinda a este material un claro y excitante futuro.

En la literatura se reporta como una forma de mejorar la estabilidad de un polímero el usar antioxidantes, los cuales promueven la estabilidad a la oxidación, y que en algunos casos modifican también otras propiedades.

Sin embargo, en todos los procesos hay una cierta cantidad de poliéster que se degrada y oxida. Esto ocasiona diferencias en el desempeño del mismo. En general se pretende minimizar este efecto.

El PET como cualquier poliéster también sufre degradación térmica durante su procesado. En la literatura, se reportan algunos métodos para evaluar la estabilidad térmica. Tal es el caso de OIT (Oxidative Induction Time), que es el tiempo de inicio de oxidación de un espécimen expuesto a un gas oxidante a una temperatura constante. Este método, cuantifica el tiempo en que la muestra se oxida.

Existen otras pruebas, como la del índice de amarillos que cuantifica el color amarillo (el cual es un método no muy conocido), las espectroscópicas a alta temperatura y Resonancias Magnética Nuclear (RMN), entre otros.

De acuerdo a lo anterior el objetivo de este trabajo es desarrollar un método para evidenciar la estabilidad térmica de la resina PET utilizando la calorimetría diferencial de barrido (CDB).

Para cumplir este objetivo se proponen las actividades descritas abajo en los capítulos 2 a 7.

Capítulo 2, titulado *Generalidades*, que trata principalmente de la estabilidad térmica de los polímeros y PET, así como de las variables que la afectan.

En el *Capítulo 3*, titulado *materiales y equipos*, donde se describen los equipos utilizados (CDB, molino), así como las resinas.

En el *Capítulo 4*, son tratados los *procedimientos y métodos experimentales*, donde se describen los pasos que se llevaron a cabo para realizar los experimentos, como la preparación de la muestra, condiciones de operación en el calorímetro, entre otros.

En el *Capítulo 5*, titulado *resultados y análisis*. Se explican los resultados a través de tratamientos estadísticos y los análisis de la información recavada de los experimentos.

El *Capítulo 6*, titulado *conclusiones* se evalúa la propuesta metodológica desarrollada.

Como parte final del trabajo está el *Capítulo 7* titulado *Bibliografía*. Donde se proporcionan las referencias bibliográficas que se utilizaron para desarrollar este trabajo.

Capítulo 2

GENERALIDADES

1. Estabilidad y degradación de polímeros

La degradación de un material está definida por Rodríguez (1984), como:

Cambio indeseable en las propiedades de un polímero o sistema polimérico. Ejemplos de esto, son el desgaste de las llantas, pérdida de plastificante de un sistema polimérico por evaporación o migración, o por la separación del polímero de las cargas rígidas quedando huecos en la interfase.

La norma ASTM E 537-86 establece que la estabilidad es la ausencia de reacción. Por lo tanto, la estabilidad térmica es la ausencia de reacción debido a la temperatura. Para este trabajo, el concepto de estabilidad será tomado de la norma.

La estructura de los materiales poliméricos está regida por dos fuerzas principales:

1. Las fuerzas de los enlaces covalentes
2. Las fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares son las que definen, en general, a la mayoría de las propiedades físicas de los polímeros, mientras que la fuerza de los enlaces covalentes son las que gobiernan la estabilidad fotoquímica y térmica.

Para que ocurra la desestabilidad de un material, es necesario suministrar energía. Los agentes externos que suministran dicha energía para que esto se logre son el intemperismo y los ataques químicos.

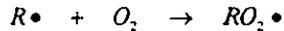
El *intemperismo* es un proceso que se provoca por la radiación UV y origina daños en el material debido al calentamiento producido por la absorción del infrarrojo. Un material se disocia cuando absorbe una cantidad de energía mayor a la requerida para la disociación de un número de enlaces covalentes en los polímeros. La luz incidente en un material polimérico se puede absorber, y si es así puede resultar en una disociación. La radiación UV aumenta esta probabilidad. Al aumentar la frecuencia, la radiación aumenta la profundidad de penetración. Los rayos infrarrojos pueden absorberse con una energía localizada muy grande provocando un aumento general de temperatura.

El *ataque químico* se lleva a cabo principalmente por dos agentes, el oxígeno y la humedad. Al proceso que involucra el oxígeno se le conoce como oxidación. Este proceso es muy importante, y queda representado por el siguiente mecanismo general:

✓ Iniciación

Producción de $R\bullet$ o $RO_2\bullet$

✓ Propagación



Radical libre + oxígeno → radical libre peroxi



radical libre peroxi + Polímero → Polímero muerto + radical

✓ Terminación



Un macroradical es generado por calor, radiación o esfuerzo cortante (Karayannidis y Bikiaris, 1999). Este reacciona con oxígeno para formar un radical peróxido. Este a su vez acepta un hidrógeno de otra molécula del

polímero, creando un nuevo macrorradical y un hidroperóxido. Posteriormente, el hidroperóxido se descompone en dos nuevos radicales los cuales son dos nuevos iniciadores de la reacción en cadena.

Los productos finales consisten de enlaces covalentes de carbono a carbono, enlaces de peróxido y tal vez hidroperóxidos. Aunque cualquier enlace C-H puede ser atacado, las posiciones que son especialmente vulnerables son aquellas adyacentes al doble enlace, a un eslabón con éster o a un carbono terciario.

La *humedad* puede actuar como un plastificante o como un disolvente para diferentes materiales. La radiación UV y el oxígeno tienen efectos diferentes sobre los polímeros dependiendo de la humedad. Una reacción con el agua es la hidrólisis. El agua permanece como un factor que tiene que tomarse en consideración siempre que haya grupos hidrolizables en la estructura del polímero.

Existe otro tipo de ataque, que es el *biológico*. Este incluye las alteraciones de los polímeros por hongos, bacterias y especies más grandes. La mayoría de los polímeros que se encuentran en la naturaleza son biodegradables. Los sintéticos son resistentes sin limitación al ataque cuando el peso molecular excede las 5000 unidades. Algunos polímeros con heterocadenas incluyendo a los poliésteres, poliamidas y poliuretanos pueden degradarse en presencia de algunos microorganismos según Rodríguez (1984, 1971) y Fields (1974). Los microorganismos usan el material como una fuente de nutrientes, con las enzimas que genera el organismo como catalizador.

La agitación con alta viscosidad, el flujo turbulento y la radiación ultrasónica, pueden originar cambios en la estructura del polímero. La respuesta predominante es una disminución del peso molecular, debido a que la recombinación de radicales no se favorecen en solución.

De forma general, la respuesta del polímero (lineal), se puede categorizar la degradación según se afecte la cadena principal o lateral. Algunos tipos son:

1. Escisión, cuando los enlaces de la cadena principal se rompen de forma aleatoria.
2. Despolimerización
3. Reticulación¹⁰
4. Cambios en la cadena por las condiciones de operación.
5. Cambios en los grupos laterales.

La evaluación de la degradación se puede hacer por medio de un análisis espectral infrarrojo, que se basa en el hecho de que las longitudes de onda absorbidas dependen de la estructura del compuesto. Se han realizado muchos estudios como la medición de la cantidad de oxígeno que se absorbió, el cual es útil para estudiar el mecanismo de oxidación. Shelton (1957[O4]) realizó este estudio, y observó los cuatro estados de oxidación, mostrados en la figura 1-1.

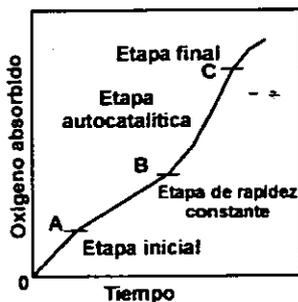


Figura 1-1. Las cuatro etapas que se observan en las mediciones de absorción de oxígeno por elastómeros.

¹⁰ Es una reacción útil para producir materiales con características de los hules que es dimensionalmente estable a altas temperaturas, pero puede haber consecuencias indeseables cuando ocurre en un material en servicio o que lo ha estado. Un polímero de este tipo se vuelve frágil conforme aumenta el reticulamiento o la disminución de compatibilidad exudando los plastificantes, provocando envejecimiento y deformación.

Los primeros dos estados no siempre se pueden discernir en polímeros no estabilizados. Además, se puede medir la concentración de grupos específicos como una función del tiempo o del contenido de oxígeno.

Además, se pueden inferir los cambios en estructura por los cambios en propiedades físicas.

2. El PET y su degradación

El PET, como poliéster, sufre cambios físicos y/o químicos durante toda su vida, desde la etapa de producción, formulación del producto, moldeo (tabla 1) y uso final. Estos cambios son más pronunciados cuando las condiciones son atmósfera de oxígeno y altas temperaturas.

Tabla 1. Cambios durante el procesamiento de termoplásticos		
<i>Parte del ciclo de procesamiento</i>	<i>Cambio físico</i>	<i>Cambio químico</i>
Fusión / bombeo	Pérdida de aditivos, plastificantes, etc., por evaporación.	Cambio en la distribución del peso molecular causada por:
	Grado de mezclado íntimo de diferentes compuestos	1) Trabajo generado por el esfuerzo cortante – puede romper moléculas preferencialmente grandes
	Separación de pigmentos a partir de polímeros en condiciones de esfuerzo cortante	2) Degradación térmica – donde las moléculas de cualquier longitud se pueden romper
	Orientación molecular y desenmarañamiento	3) Degradación oxidativa – a) Disminución del peso molecular por ruptura de cadenas b) Aumento del peso molecular por entrelazado
Moldeo / enfriamiento	Migración de aditivos en interfases polímero / metal.	4) Uso deliberado de aditivos que generen entrelazado
	Orientación molecular	Como los puntos 1 y 2 pero con preferencias para efectos oxidativos (cambios confinados a una interfase)
	Orientación no relajada	Lixiviación de aditivos por

'esfuerzos atrapados' para dar enfriamiento.
sólidos con esfuerzos internos

Colocación de esfuerzos por
contracción térmica.

Absorción de agua del medio
de enfriamiento.

Migración de aditivos a la
superficie

Orgoluewicz (1969)

El proceso de degradación, dentro del procesado, existe en máquinas de inyección o durante la extrusión del polímero fundido (moldeo). Esto es, una vez fundida la resina PET, entra a un molde (inyección) o dado (extrusión). Desde que la resina se funde permanece un tiempo sometido a esa temperatura (tiempo de residencia). Si la resina permanece mucho tiempo, la resina se comienza a degradar. Por lo tanto, existe un tiempo de residencia crítico. Cuando el aire está presente el tiempo de residencia crítico baja (conforme aumenta la cantidad de oxígeno) y puede existir degradación, así como una disminución del peso molecular y la formación de productos indeseables que afectan todas las propiedades finales. Como ejemplo obsérvese la figura 1-2 para PET (Marshall and Todd, 1952).

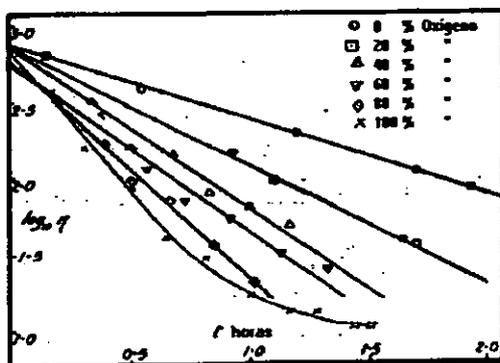


Figura 1-2. Efecto del oxígeno en la viscosidad del fundido a 305°C¹¹

La degradación durante la producción, en la etapa de policondensación, se debe a las altas temperaturas de operación (280-300 °C). Por esto, el PET tiene un bajo peso molecular después de dicha etapa (15000 a 25000), esto es debido a la competencia entre las etapas de polimerización y despolimerización.

Los factores que son significantes para determinar la estabilidad en el poliéster resultante son la concentración del catalizador que proviene de la etapa de transesterificación y el control de la temperatura, existiendo otras variables como la humedad. El primero se lleva a cabo por la formación de un complejo entre el metal y el grupo carbonilo. Para prevenir esto, se usan fosfitos, fosfato, así como fosfonatos después de completar la etapa de transesterificación (Chang, 1982).

Los estabilizadores más efectivos (Bikaris y Karayannidis, 1999 y Paolino, 1989) son compuestos de fósforo y las cantidades varían entre 0.05 – 1 % en peso. Algunos otros compuestos fosforado inhiben al catalizador acetato de cinc, que es el comúnmente utilizado en el proceso de transesterificación.

¹¹ La viscosidad está íntimamente ligada al peso molecular, pues un polímero con pesos moleculares elevados tiene una alta viscosidad, y por lo tanto una longitud de cadena grande.

La reacción que se lleva a cabo es una ruptura de cadena alquil-oxígeno de un hidrógeno tipo β escogido aleatoriamente. Esta aleatoriedad ha tenido buenos resultados cuando se tratan de reproducir los datos de peso molecular a partir de una teoría llamada *teoría de Turcott*, la cual es una teoría de degradación aleatoria, como lo dice Marshal y Todd (1952) y que se muestra en la figura 1-3.

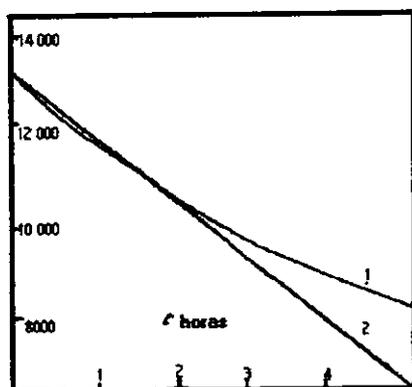


Figura 1-3. 1) La teoría de Turcott de degradación aleatoria y análisis de los productos; 2) a partir de los datos de viscosidad del fundido

Para el PET, la degradación térmica que ocurre entre 200 – 300°C no difiere mucho del modelo de componentes (Buxbaum, 1968). De acuerdo a este modelo se sabe que el PET se rompe por medio de un mecanismo molecular con escisión de cadena aleatoria en los enlace éster.

2.1. Subproductos importantes

Los productos de la degradación térmica son sólidos y gases a 280 °C en atmósfera de nitrógeno. Los productos gaseosos formados a esta temperatura son CO, CO₂, H₂O, acetaldehído, C₂H₄, CH₄, C₆H₆ y 2-metil-dioxolano. Los productos no gaseoso (oligómeros) son: ácido tereftálico y otros oligómeros ácidos y oligómeros cíclicos.

De todos estos los principales son el acetaldehído, agua, bióxido de carbono y grupos finales carboxilo (Bikiaris y Karayannidis, 1999).

Según Whelan (1985), los subproductos que influyen en la calidad del producto son el acetaldehído, dietilenglicol, grupos terminales ácidos, grupos finales vinilos y oligómeros cíclicos. La tasa de formación de estos productos depende de las condiciones de operación y del tipo y concentración de catalizador usado en la manufactura de PET.

La degradación térmica de poliésteres no está totalmente clara. Para ver los mecanismos de reacción ver Buxbaum (1968), quién propone un mecanismo que involucra siete miembros como un estado transitorio y la formación de especies activas como el oxirano. Estos son importantes para saber como inhibir las posibles reacciones que provoquen un deterioro gradual del producto y además en cantidades de partes por millón afectan las propiedades.

En la figura 1-4, se muestra el mecanismo de reacción de 5 miembros, citado por Whelan. El oxirano (óxido de etileno) formado, puede reaccionar con el etilenglicol como se ve en la reacción A y con los grupos finales hidroxilo de PET (reacción B) formando DEG libre o incorporado en la cadena del polímero.

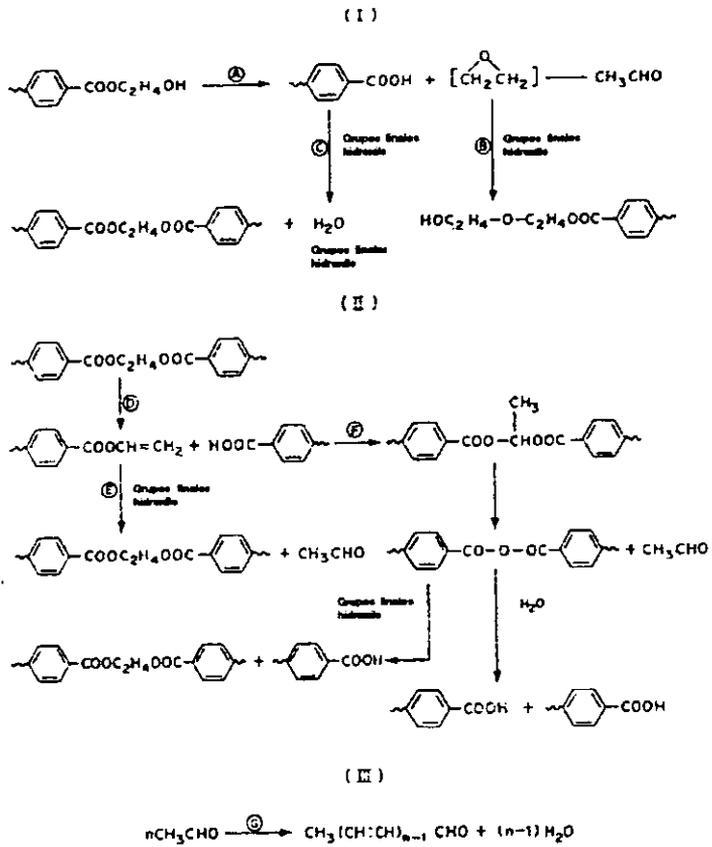


Figura 1-4. Redes de reacciones en la degradación de PET

La importancia del DEG

El DEG se forma en cada etapa de la formación del PET (figura 1-5).

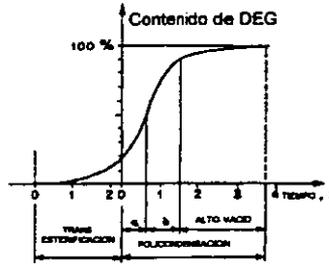


Figura 1-5. La tasa de formación de DEG en diferentes etapas de la síntesis de PET. A) Precalentamiento, B) Bajo vacío

Este DEG no es inmediatamente eliminado por destilación, debido a su alto punto de ebullición (245°C). Este entrará al poliéster en forma de tereftalato de 3-oxametileno. Así, el PET es un copolímero que tiene unidades monoméricas de EG y DEG.

El DEG en el PET perturba la regularidad del polímero e influye en la tasa y nivel de cristalización y, por lo tanto, en las propiedades del polímero. El punto de fusión se reduce en un 3 – 5% por cada 1% de DEG incorporado (ver figura 1-6). Además, disminuye la estabilidad del polímero para con la oxidación, aumentando la capacidad de teñido del material a expensas de otras propiedades. El secado de la fibra de PET no será uniforme si el DEG no está distribuido uniformemente. Además, el PET contiene núcleos de DEG y PET diferentes del PET sin DEG. Como resultado de esto, aumentan los casos de fractura y ruptura en la preparación de películas de poliéster biaxialmente orientado¹².

¹² Biaxialmente orientado significa que se orienta en dos direcciones, en éste caso se orienta en la dirección en la que se estira la película y también de forma transversal a la dirección en la que se estira.

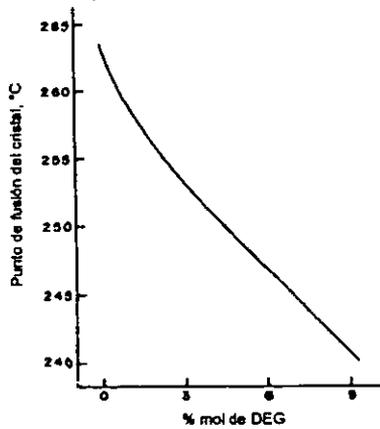


Figura 1-6. Efecto del DEG en el punto de fusión del PET cristalino

Los subproductos se forman debido a dos fenómenos: la degradación de los grupos finales hidroxilo y la degradación de las unidades de repetición.

La degradación de las unidades de repetición (reacción D en la figura 1-4) es una reacción colateral importante. El efecto global, es que cada unidad de repetición se reformará con una cantidad equivalente de acetaldehído y agua, es decir, los grupos finales vinilo y ácidos reaccionarán con los grupos finales hidroxilo que ayudan en la reconstrucción de la unidad de repetición. Por lo tanto, cuando todos los grupos finales hidroxilo hayan sido consumidos, el peso molecular comenzará a reducirse con la degradación de las unidades de repetición, y los grupos finales ácido y vinilo se acumularán. Los grupos anhídrido son formados por la reacción de los grupos finales vinilo (reacción F) y por la deshidratación de los grupos finales ácidos. Así, el contenido de los grupos finales ácido son un parámetro importante en la degradación del material.

2.2. Variables que afectan la degradación

Se han realizado estudios sobre algunos de estos compuestos y su influencia en la estabilidad térmica del PET, como es el caso de los grupos hidroxilo (Bikiaris y Karayannidis, 1999) y agua (Marshal y Todd, 1952).

El acetaldehído causa mas degradación. Así, la difusión del acetaldehído en la reacción es importante. Goodings (1961), encuentra una diferencia de caída en la viscosidad cuando el polímero fue agitado o no. De forma similar, la degradación térmica en sistemas cerrados es tres veces más rápido que en un sistema abierto. En todo caso el acetaldehído participa en las reacciones secundarias (reacción G), formando polienaldehydos y agua.

Los oligómeros cíclicos (principalmente trimeros cíclicos) son formados en un 2 – 3%. Se originan en una reacción de ciclodespolimerización por la acción de los grupos finales hidroxilo. A altas temperaturas de secado, los oligómeros se difunden hasta la superficie de la fibra y la hacen rugosa, causando dificultades en el procesamiento. También, se incluye la contaminación de productos alimenticios con estos compuestos, que emigran del empaque al material. Nuevos estudios (Freire, 1999) revelan que existen dos series de oligómeros: Etilenglicol y ácido tereftálico (TPA_nEG_n) y en la segunda serie una molécula de EG es sustituida por una de DEG, luego el oligómero se forma de $\text{TPA}_n\text{EG}_{n-1}$.

La humedad es tomada del ambiente y depende de la humedad relativa, el tiempo de exposición, el tamaño de partícula y la cristalinidad del polímero. Dependiendo del contenido de humedad, el peso molecular se reduce debido a la degradación hidrolítica. Con una humedad de 20 ppm el IV baja de 0.74 a 0.725.

Marshal y Todd (1952) estudiaron este efecto en función de la viscosidad a diferentes temperaturas en atmósfera de nitrógeno (ver figura 1-7).

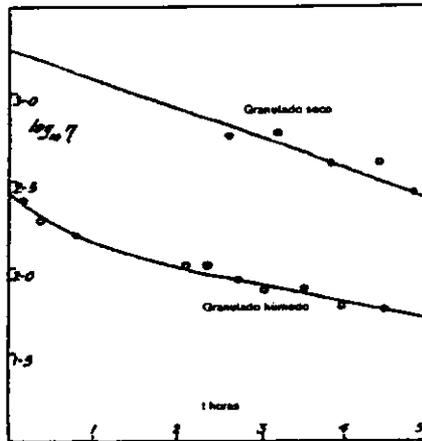


Figura 1-7. Efecto de la humedad en la degradación a 285°C.

Se observó una caída a tiempos iniciales de cero de la viscosidad del fundido. Inicialmente estos investigadores pensaron que se debía un efecto de un proceso de plastificación del agua en el polímero fundido, pero existía la duda a esta sugerencia de que la magnitud del efecto lo hacía improbable. Así, que se pensó en una rápida hidrólisis alrededor del punto de fusión, que fue lo que demostraron.

La concentración de grupos carboxilo depende del efecto catalítico producido por la hidrólisis, y es del orden de 10 – 50 equivalentes/10⁶ g de polímero. Para grupos hidroxilos finales la concentración es de 60 equivalentes/10⁶ g. Durante la degradación térmica, la concentración de grupos hidroxilo tiende a caer y los grupos carboxilo aumentan.

Bikiaris y Karayannidis (1999) demuestran que a menor contenido de grupos carboxilo mejora la estabilidad termoxidativa. Para esto, ellos prepararon un diepóxido y lo agregaron al PET en cantidades de la mitad del teórico, el teórico y el doble. Se hicieron reaccionar a diferentes tiempos bajo una atmósfera de gas inerte. Esta reacción provoca que la cadena de PET se extienda y disminuyan los grupos carboxilos, así aumenta el peso molecular. El llamado "blanco" no tiene este diepóxido. El comportamiento encontrado para esta reacción se muestra en la figura 1-8.

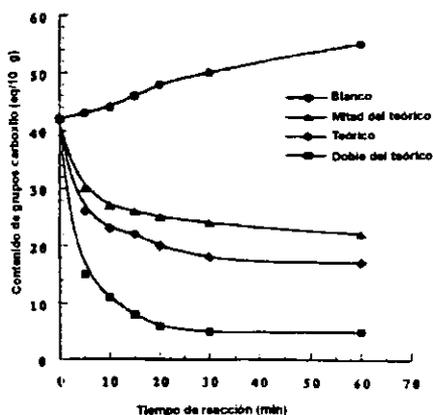


Figura 1-8. Variación de los grupos finales carboxilo en las muestras de PET con el tiempo de reacción para la extensión de la cadena para diferentes cantidades de diepóxido.

Posteriormente, en un DSC-2 de Perkin Elmer en una prueba isotérmica a 240°C^{13} y aplicando OIT, se encuentra que los tiempos de inducción para los

¹³ Ellos proponen esta temperatura por que la velocidad de oxidación se incrementa con la temperatura y para el estado sólido este tiene su valor máximo cerca del punto de fusión.

polímeros modificados en los grupos finales ácidos, estos resultados se muestran en la figura 1-9.

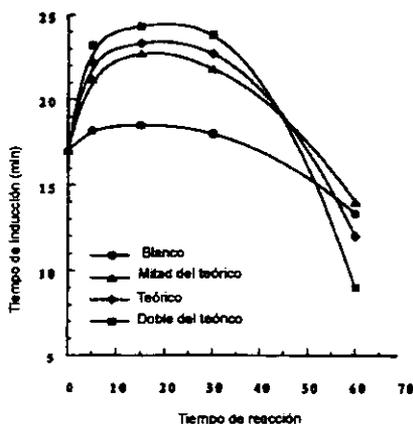


Figura 1-9. Los tiempos de inducción de la degradación recombinada de muestras de PET con cadena extendida

La descoloración

El consumidor demanda un PET color blanco brillante. Cuando el PET se degrada cambia de color, primero a amarillo, luego a café y finalmente a negro. Se desconoce que es lo que le da color, Goodings (1961) ha propuesto que la formación de polienaldehydos a partir del acetaldehído y Zimmermann (1965) supone que las moléculas que dan color son ésteres polivinílicos. Buxbaum (1968) establece que las condiciones de polimerización definen cual es la ruta que predominará, ya que ambos coexisten. También se ha observado que la

distribución de DEG ¹⁴ (que afecta el teñido) en el PET influye en la descoloración del mismo.

Medición de la degradación

La tasa de degradación puede ser medida en términos de:

- Los productos formados
- La velocidad de cambio de peso molecular a partir de la viscosidad.
- La velocidad de cambio de la concentración de grupos finales.

Marshall y Todd (1952) han estudiado la degradación del PET en mezclas de nitrógeno – oxígeno entre 280°C y 325°C. Han encontrado que la tasa de degradación crece linealmente con el aumento de oxígeno que pasa a través del polímero fundido, observándose el cambio de color, el aumento en los grupos carboxilo y la disminución en el peso molecular.

- 3 -

¹⁴ Ver la sección de *Importancia del DEG*.

MATERIALES Y EQUIPOS

1. Resinas

Tabla 2-1 . Diferencias ente resinas

<i>Resina</i>	<i>Empresa</i>	<i>Comentario</i> ¹³
PET 86N N1	Celanese Mexicana	Resina experimental, no resina de línea
PET 86N Monitor	Celanese Mexicana	Resina de control, es el estándar que utiliza Celanese
PET 86N + 20 ppm Sb	Celanese Mexicana	De control con una concentración de 20 ppm de antimonio, así, resina experimental
PET 9921W	Eastman	
PET 1101	Hoechst USA	
PET T-94	Hoechst México	Resina que era de control (antes de la 86N) y comercial, que fue elaborada en México.

2. Equipos y programas

Calorímetro DSC 30 marca Mettler con Software GraphWare TA 72PS.5 y balanza microanalítica AT 400 de Mettler con portamuestras de aluminio de 40 µL de capacidad.

Nitrógeno de alta pureza y oxígeno como purga, así como nitrógeno líquido para fragilizar la muestra y molerla en un molino criogénico neumático Daventest.

¹³ Las composiciones, usos de los experimentos o las mejoras de las resinas son desconocidas para el autor.

PROCEDIMIENTOS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

1. La preparación de la muestra

Se pesa aproximadamente 5 – 10 g de resina PET en forma de gránulos (color blanco). Para tener homogeneidad en la muestra, es necesario molerla. Pero la dureza del PET dificultará molerlo, por lo que se requiere de aumentar la dureza hasta fragilizarlo sin modificarlo, lográndose con N₂ líquido.

La resina fragilizada se vierte en el molino. El molido del material, una vez dentro del molino, es de aproximadamente 5 – 10 segundos.

Se debe de tener mucho cuidado en no tocar la resina con algún material que la contamine por ejemplo la grasa de las manos o algún material que se utilice como portamuestras. Estos contaminantes pueden, dependiendo de la cantidad, ser observados en los termogramas.

No es necesario homogeneizar el tamaño de partícula de las resinas (tamizado), pues las observaciones se llevarán a cabo en la parte de enfriamiento, después de que la muestra se fundió.

Una vez molida la resina, es necesario colocarla en los portamuestras del calorímetro (aluminio de 40 μ L de capacidad). Se pesan aproximadamente 5 mg de muestra. Se encapsula en una prensa y se le hacen dos pequeños orificios con la punta de un alfiler, para asegurar la entrada de oxígeno o nitrógeno. Con esta cantidad se espera observar bien el comportamiento de la resina. El manejo del portamuestras se hace con pinzas y no debe ser tocado con las manos desnudas.

2. Preparación del equipo

2.1. Experimento a tiempos largos

Se asigna la purga a 45 ml /minuto en el medidor de flujo, independientemente del gas. Con esto se asegura que el ambiente en donde se encuentra la muestra estará saturado del gas de arrastre. A continuación se especifica el programa con el cual el integrador controlará el proceso de calentamiento-isotérmico-enfriamiento. Las condiciones son las siguientes:

- calentamiento de 30 °C a 300 °C con tasa de 10 °C/min
- isotérmico (1, 2, 4, 8, 16, 30 minutos)
- enfriamiento de 250 °C a 100 °C con tasa de 2 °C/min

La referencia es un portamuestras encapsulado sin muestra con dos perforaciones.

2.2. Experimento a tiempos cortos

- Calentamiento de 30°C a 300°C con un tasa de 10°C/min
 - La primera muestra con N₂ a un isotérmico de 3 minutos para evidenciar la autoxidación (referencia tiempo cero).
 - Las demás muestras con O₂ a tiempos isotérmicos de 0.5 minutos, 1 minutos y 1.5 minutos
- Enfriamientos de 250°C a 100°C con una tasa de 2 °C/min

3. La corrida del experimento

Se coloca el portamuestras en el calorímetro. Para este caso no debe de moverse la base en donde se coloca el portamuestras. Habrá de asegurarse de que la guía que tiene el portamuestras quede en la perforación de la base, y que el calorímetro esté bien cerrado.

Se mantiene el equipo con la purga por alrededor de unos 10 minutos, con el fin de que el gas sature los alrededores de los portamuestras. Así, se inicia la corrida.

Cuando termina el experimento, el portamuestras se abre para verificar visualmente que es lo que le pasó a la muestra.

El autor considera que la prueba visual es suficiente como una referencia cualitativa del efecto del tratamiento, es decir, bastan los cambios de color con los tiempos de tratamiento, para saber que la degradación existió y el color da una evidencia de que tanta fue la degradación del material.

4. Procesamiento de la información

Lo primero es normalizar la curva, es decir pasar de la escala de mW a W/g en la ordenada. Enseguida se asignan los valores de escala correspondientes a cada eje.

- Calentamiento. El eje de las abscisas de 30°C a 300°C, sin el tiempo isotérmico. Para la ordenada se utilizan tres unidades (W/g) de forma que se vea bien y exista espacio para los cálculos.
- Enfriamiento: En el eje de las ordenadas de 250 °C a 100 °C y 0.3 unidades (W/g) de forma que se vea bien y exista espacio para los cálculos.

Lo siguiente es el procesamiento de la información por muestra, mediante el software Graphware 72PS.5, tanto para el enfriamiento como para el calentamiento:

- Cálculo de calor de fusión (J/g)
- Cálculo de calor de cristalización en frío (J/g)
- Inicios de temperaturas de fusión y cristalización en frío (°C)
- Finales de temperaturas de cristalización en frío y fusión (°C)

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Una vez terminado el experimento, se observó un color amarillo que es explicado por Buxbaum (1968), característico de la presencia de oxidación. Inicialmente las muestras tenían un color blanco.

1. Termogramas

1.1. Calentamientos a tiempos largos.

Los datos de tres de las resinas en calentamientos quedan reportados en la tabla 1, 2 y 3 del apéndice I. Debe de quedar claro que los efectos del tratamiento térmico se producen después del isotérmico, donde se espera que se vean resultados. Es, por lo tanto, en los enfriamientos, y no en los calentamientos, donde se lleva a cabo el estudio.

1.2. Enfriamientos a tiempos largos

En las tablas 4, 5 y 6 del apéndice I se resume la información obtenida de los termogramas de enfriamiento, para todas las resinas estudiadas.

1.3. Enfriamientos a tiempos cortos

En el apéndice I, las tablas 7, 8 y 9 se anexan los resultados.

2. Experimento a tiempos largos

Para detectar si existe variación será necesario comparar los resultados obtenidos para una resina, sobreponiendo sus termogramas. Se observaron cuatro características:

Desplazamiento de la curva de enfriamiento hacia las zonas de menor temperatura conforme el tiempo de tratamiento crece.

Ensanchamiento de la base de la señal conforme el tiempo de tratamiento crece.

Disminución de la altura de la señal de enfriamiento conforme el tiempo de tratamiento crece.

El calor de cristalización cambia con respecto al tiempo de tratamiento.

En las siguientes figuras (4-1, 4-2, 4-3) se muestran las resinas T-94, 1101 y 86N, sobrepuestas y los resultados de las comparaciones se verán en las siguientes gráficas (4-4, ss).

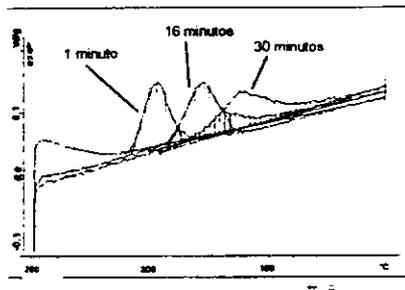


Figura 4-1. Comportamiento de la resina PET T-94 con respecto al tiempo de tratamiento (1, 16 y 30 min) a 300°C

Se piensa que las moléculas del polímero, al tener un peso molecular más bajo, poseen mayor movilidad (Mijangos, 1989), dando como consecuencia que se requiera de menor energía (representada por temperatura) para poder comenzar la cristalización. Esto indica que las moléculas que tenían pesos moleculares elevados (representados por el inicio de la cristalización), fueron degradadas por efecto de la oxidación, disminuyendo su peso molecular. Así, si una molécula mantuviera el peso molecular inicial, se observaría el mismo inicio de la cristalización ó diferencias mínimas en la temperatura de inicio de cristalización entre los diferentes termogramas.

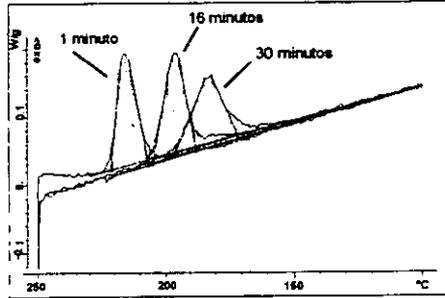


Figura 4-2. Comportamiento de la resina PET - 1101 con respecto al tiempo de tratamiento (1, 16 y 30 min) a 300 °C.

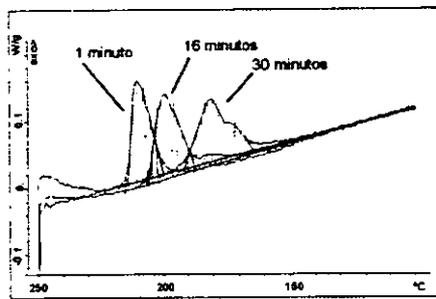


Figura 4-3. Comportamiento de la resina PET - 86N con respecto al tiempo de tratamiento (1, 16 y 30 min) a 300°C

El ensanchamiento de la señal está muy asociado con la distribución de peso molecular en el material.

Cuando se comienza el enfriamiento se retira energía de la muestra. Cuando las cadenas son grandes la energía que se requiere para comenzar a moverlas es más grande que cuando las moléculas son más pequeñas, debido a que pesan más. Las primeras moléculas que pierden movilidad durante el enfriamiento serán las que

pesan más, siendo los elementos que inicien la cristalización. Cuando estos se han dejado de mover y, por lo tanto, han tomado una posición dentro del material, se registra la primera energía liberada por las moléculas que se posicionan a su alrededor y que por las condiciones de temperatura no pueden ser elementos de muy bajo peso molecular, sino elementos con pesos moleculares altos y moléculas cercanas con pesos moleculares similares. Así, la temperatura de inicio de cristalización corresponde a la cristalización de elementos de alto peso molecular. Mientras que en el otro extremo, son las moléculas con más bajo peso molecular (que pueden cristalizar) que participan en la formación de cristales, debido a que por las condiciones de temperatura son las últimas en dejar de moverse. La parte central corresponde al aporte de energía liberada por la incorporación de moléculas al crecimiento de los cristales, los cuales tienen pesos moleculares intermedios (ya que se mueven alrededor de una misma temperatura).

Si el inicio de la señal del termograma de enfriamiento corresponde a elementos de peso molecular elevado, conforme se aumenta el tiempo de tratamiento, estos materiales tienden a disminuir

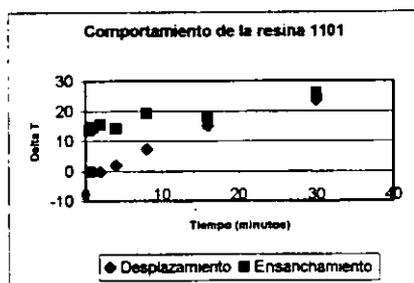


Figura 4-4. Comportamiento del inicio de la cristalización y del ensanchamiento de la curva con respecto al tiempo de tratamiento para la resina PET - 1101 a 300°C

su peso molecular y, por lo tanto, requerirán de menor energía para comenzar a dejar de moverse, es decir, que al aumentar el tiempo de tratamiento disminuye la temperatura de inicio de cristalización. Por lo tanto, se observa un corrimiento de la señal mostrada en las figuras 4-4, 4-5 y 4-6.

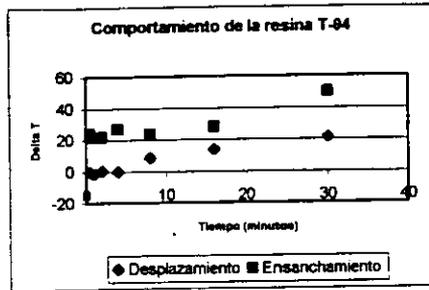


Figura 4-5. Comportamiento del inicio de la cristalización y del ensanchamiento de la curva con respecto al tiempo de tratamiento para la resina PET -T-94.

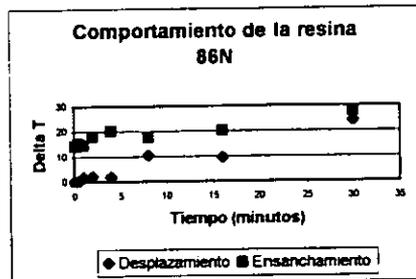


Figura 4-6. Comportamiento del inicio de la cristalización y del ensanchamiento de la señal de enfriamiento con respecto al tiempo de tratamiento para la resina PET - 86N.

Luego, cuando existe una degradación, los materiales de alto peso molecular se romperán formando elementos de bajo peso molecular. Una cadena puede fracturarse en varias partes y con diferentes tamaños, ya que se piensa que la escisión es aleatoria como lo establece Baxbaum (1968). De donde, el número de cadenas de bajo peso molecular aumenta. Pero seguirán existiendo moléculas que tengan pesos moleculares altos con respecto a las mismas moléculas del material, de esta manera, a mayor ensanchamiento de la señal en el termograma de enfriamiento la distribución es más amplia y viceversa.

Las figuras 4-4 a 4-6, muestran el incremento del ensanchamiento y el desplazamiento del inicio de la cristalización (respecto al primer termograma) de la señal del termograma de enfriamiento con respecto al tiempo de tratamiento. Se observa que después de aproximadamente 8 minutos, tanto el ensanchamiento como el desplazamiento de la señal en los termogramas para las resinas 1101 (figura 4-4) y 86N (figura 4-6) tienden a ser iguales, es decir, el desplazamiento del inicio de la señal respecto al primer termograma tiende a ser el mismo. Para estos casos la reducción del peso molecular es proporcional al desplazamiento de la señal hacia temperaturas bajas debido a la pérdida de elementos de alto peso molecular.

Para el caso de la resina T-94 (figura 4-5), se observa que la tendencia es volverse la misma diferencia de temperaturas, tanto del desplazamiento como del ensanchamiento de la señal, después de los primeros 8 minutos. Posterior a los 20 minutos se observa una separación. El ensanchamiento aparentemente crece más rápido que el inicio de la cristalización, indicando que los materiales que provienen de cadenas más largas (intermedios, no las más largas), se están rompiendo a una tasa elevada y, por consiguiente, los materiales de peso molecular elevado no se ven alterados en su comportamiento. De donde, la mayor área debe de tener relación con los elementos de peso molecular

intermedio, así el área se piensa debe de bajar. El área representa el calor de cristalización que se verá más adelante. Este comportamiento no se observa en las otras resinas (figuras 4 - 4 y 4 - 6).

El *pico de la señal* en el termograma de enfriamiento, indica la máxima cantidad de energía puntual liberada por la muestra, es decir, en ese momento el material tiene el mayor desprendimiento de energía durante todo el proceso de cristalización, debido a que hay mayor cantidad de material que participa en el proceso (ya que el material que cristaliza está a una misma temperatura en ese punto, por lo tanto, se piensa tienen aproximadamente el mismo peso molecular). Físicamente indica, de forma indirecta, la cantidad de material que participa en la formación o crecimiento de los cristales. Esta energía cambia conforme aumenta el tiempo de tratamiento. Esto se puede verificar sobreponiendo los termogramas y observando las alturas de los picos.

En este caso el *calor de cristalización*, se puede definir como la cantidad de energía liberada debido a la formación de cristales en el material. También depende del tiempo de tratamiento como se observa en la figura 4-7. Si no existe área bajo la curva, no hay calor liberado debido a la cristalización, por lo tanto, el peso molecular es muy alto o la energía para mover a las moléculas y llevar a cabo el proceso no es la suficiente, es decir, no se forman cristales. Por lo tanto, a mayor liberación de energía mayor formación de cristales y viceversa.

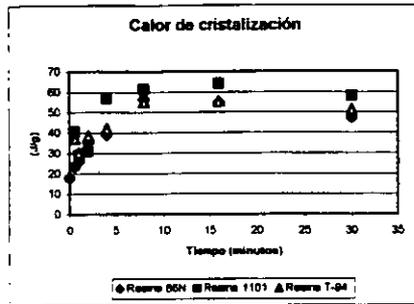


Figura 4-7. Comportamiento de la energía liberada por gramo de material para las tres resinas PET (T-94, 1101 y 86N) con respecto al tiempo de tratamiento a 300°C.

Este comportamiento, reflejado en la figura 4 -7, indica que el material libera energía en los primeros 8 minutos (aproximadamente) de forma creciente, pero después de estos, la cantidad de energía liberada no crece al mismo ritmo como lo hizo durante los primeros 8 minutos. Inclusive se observa una tendencia a la baja después de los 20 minutos aproximadamente. Esto se debe a que durante los primeros 8 minutos, el material de alto peso molecular degradado favorece la formación de cristales, es decir, se forman cadenas de menor peso molecular que pueden cristalizarse y aumentar la cantidad de cristales en el material, a costa de la disminución del peso molecular, lo cual se corrobora con el aumento del calor liberado. Después, esta disminución del peso molecular pareciera tener un impacto pequeño o no tener efectos sobre el calor liberado (60J/g de los 8 minutos a los 20 minutos aproximadamente), sin embargo, la degradación continúa dado que el ensanchamiento de la señal del termograma de enfriamiento y el desplazamiento siguen moviéndose hacia la zona de baja temperatura. Y en seguida la degradación de las moléculas de alto peso molecular (con respecto a las moléculas del mismo material), forman cadenas que no forman cristales lo cual se ve reflejado por la menor liberación de energía

3. Experimento a tiempos cortos

Si se hacen las mismas observaciones para este caso, se obtienen las figuras 4 -8, 4 -9, 4 -10 y 4 -11.

Los tiempos tratados en estas gráficas corresponden a los primeros 1.5 minutos. Si se observa con cuidado, en las gráficas del experimento anterior (0.5 – 30 minutos), existe la tendencia a tener valores negativos en lo primeros tiempos. En estos gráficos, la tendencia queda comprobada.

El significado de los números negativos en la curva de desplazamiento del inicio de la cristalización y, de acuerdo a la interpretación propuesta, corresponde a un aumento del peso molecular en los materiales de alto peso molecular, pero existe un ensanchamiento de la base de señal de la curva de enfriamiento.

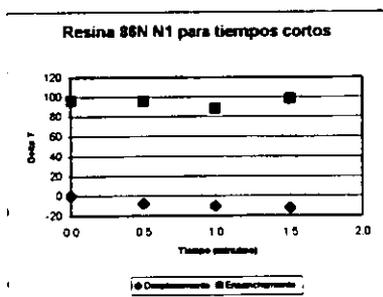


Figura 4-8. Comportamiento de la cristalización y del ensanchamiento de la señal de enfriamiento con respecto al tiempo de tratamiento para la resina PET – 86N N1 a 300°C.

Para el caso de la resina 86N N1 (figura 4-8) se observa un ligero descenso tanto en la curva del ensanchamiento como en la curva de desplazamiento en los primeros minutos. Cabe señalar que existe la posibilidad de que el material polimerice, debido a los residuos de catalizadores presentes en la muestra, cuya verificación está fuera de los objetivos de este trabajo. Mientras el material polimeriza, la distribución de peso molecular se ve ligeramente afectada. La distribución en toda la muestra se ve reducida ligeramente. Posteriormente, se observa la recuperación de la curva de ensanchamiento, pero no la del inicio de la cristalización. Esto indica que la polimerización se hace localizada y que no todo el material se polimeriza. Así, algunas partes del material se están degradando mientras otras están polimerizando.

También, podría pensarse que la polimerización supera a la degradación. Así, siempre existe polimerización y degradación juntas y conforme pasa el tiempo la polimerización se ve superada por la degradación como se observa en el experimento a tiempos largos.

Las figuras 4-9 y 4-10, que corresponde a las resina 9921W Eastman y 86N + 20 ppm Sb tienen comportamientos similares. Tienden a separarse, indicando tanto la presencia de polimerización como de degradación.

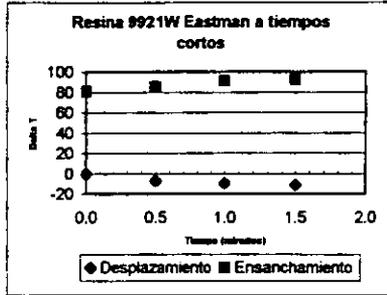


Figura 4-9. Comportamiento del inicio de la cristalización y del ensanchamiento de la señal de enfriamiento con respecto al tiempo de tratamiento para la resina PET 9921W Eastman a 300°C

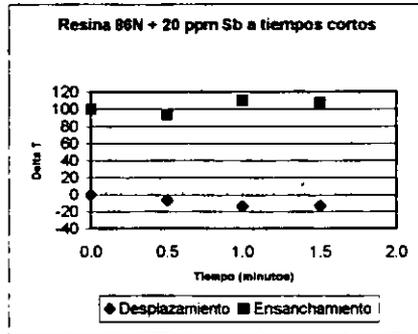


Figura 4-10. Comportamiento del inicio de la cristalización y del ensanchamiento de la señal de enfriamiento con respecto al tiempo de tratamiento para la resina PET 86N + 20ppm a 300°C

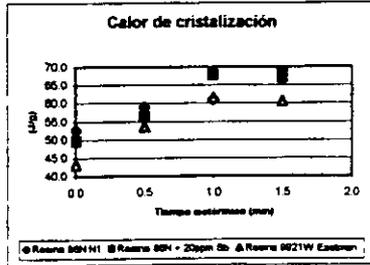


Figura 4-11. Comportamiento del inicio de la cristalización y del ensanchamiento de la señal de enfriamiento con respecto al tiempo de tratamiento para todas las resinas a 300°C

La figura 4-11 muestra una tendencia creciente del calor de cristalización con respecto al tiempo de tratamiento para todas las resinas. Esto indica que la cantidad de cristales aumenta conforme aumenta el tiempo de tratamiento.

Pero si se observan las temperaturas finales de la cristalización, reportadas en las tablas 7 – 9 del apéndice I, y graficadas se obtienen las figuras 4-12, 4-13 y 4-14.

Se observa que la temperatura de inicio aumenta ligeramente de manera constante. Mientras que la temperatura final de cristalización disminuye y no alcanza un valor constante (figuras 4-13 y 4-14). De donde se puede concluir, que en la resina 86N N1 (figura 4-13), existe polimerización en la mayor parte del material, ya que tanto el inicio de la cristalización como el final de la misma se desplazan de la misma forma en el primer minuto hacia la zona de alta temperatura e inclusive la parte central del termograma se angosta ligeramente, y después la polimerización aunque sigue presente no se lleva a cabo en la mayor parte del material, por lo que el ensanchamiento de la curva aumenta.

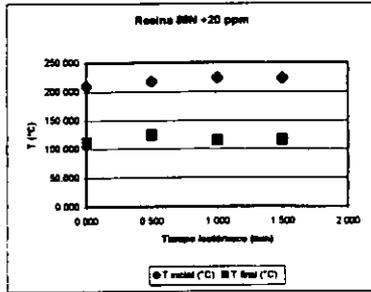


Figura 4-12. Comportamiento del inicio de la cristalización comparada con la temperatura final de la misma para la resina 86N + 20 ppm Sb a 300°C.

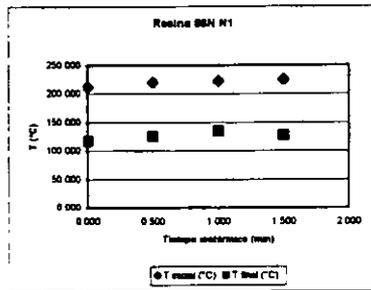


Figura 4-13. Comportamiento del inicio de la temperatura de inicio y final de la cristalización para la resina 86N N1 a 300°C.

En las otras resinas no se distingue bien este comportamiento, aunque en la resina 86N + 20 ppm la tendencia a degradarse parece comenzar después de los primeros 0.5 minutos.

En la figura 4-12 la resina parece disminuir después de los primeros 0.5 minutos. Implica que, prácticamente, los elementos de peso molecular bajo se mantienen,

pero no los de alto peso molecular pues estos siguen polimerizando. En la figura 4-14, existe tanto la polimerización como la degradación.

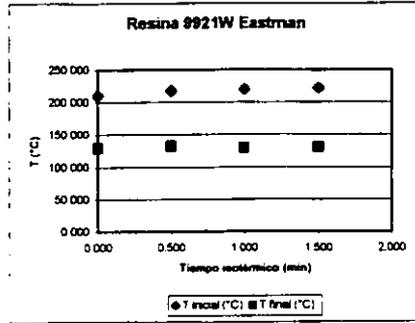


Figura 4-14. Comportamiento de la temperatura inicial comparada con la final del proceso de cristalización. Ambas curvas se separan en la degradación que se observa después de los primeros 0.5 minutos.

En las figuras 4-15 a 4-17, se describe el desplazamiento de la curva de cristalización en el inicio del proceso, pero también es necesario aplicarlo al final del proceso. Con esto se puede evaluar como se comporta de forma individual los extremos de la señal de cristalización. Como se observa en la resina 86N N1 (figura 4-17), tanto la temperatura de inicio como la de final del proceso de cristalización se desplazan hacia la zona de alta temperatura, y que inclusive la temperatura final lo hace en mayor cantidad, haciendo pensar que la base de la curva de enfriamiento se reduce. Después del minuto sufre un ensanchamiento. La reducción de la base indica una polimerización general, mientras el ensanchamiento indica un proceso de degradación, aún cuando la temperatura de inicio sigue desplazándose a la zona de alta temperatura, es decir la polimerización continua.

Para la resina 86N + 20 ppm (figura 4-15) y 9921W' Eastman (figura 4-16), los materiales presentan la polimerización-degradación. Al observar las figuras 4-15 y 4-16, las señales de enfriamiento comienzan a ensancharse desde un inicio. Tanto la temperatura de inicio se mueve como la final. La temperatura de inicio se mueve hacia la zona de alta temperatura, mientras que la temperatura final se mueve hacia la zona de baja temperatura. El inicio indica la polimerización del material, mientras que la final indica el aumento de elementos de muy bajo peso molecular que pueden cristalizar.

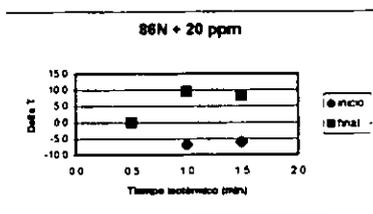


Figura 4-15. Comportamiento de la temperatura final e inicial de la cristalización a través del tiempo de tratamiento para la resina 86N + 20ppm Sb, tomando como referencia el tiempo más bajo con 0.

La figura 4-15 tiene la característica de que después de los 0.5 minutos, la temperatura final del proceso se desplaza más hacia la zona de baja temperatura que la temperatura de inicio lo hace a la zona de alta temperatura. Esto implica que la degradación del material es mayor en los elementos de más bajo peso molecular que en los de alto peso molecular. Después del minuto, no se puede saber con precisión si la tendencia es a mantenerse o disminuir para el caso de la temperatura final.

La figura 4-16, tiene un comportamiento diferente, ya que el inicio de la cristalización se mantiene con un desplazamiento hacia la zona de alta temperatura haciendo pensar en una polimerización que crece de forma constante (hasta donde lo permite el gráfico).

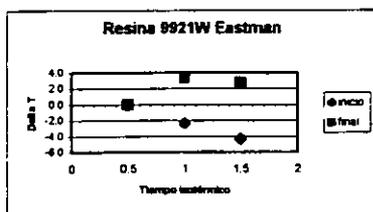


Figura 4-16. Comportamiento de la temperatura final e inicial de la cristalización a través del tiempo de tratamiento para la resina 9921W Eastman, tomando como referencia el tiempo más bajo con O₂.

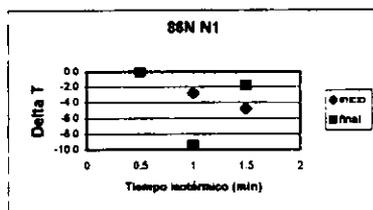


Figura 4-17. Comportamiento de la temperatura final e inicial de la cristalización a través del tiempo de tratamiento de la resina 86N N1, tomando como referencia el tiempo más bajo con O₂.

Mientras tanto, la temperatura final se comporta de forma similar, pero con diferentes magnitudes y con la misma tendencia al final de ésta.

4. Propuesta

Como ya se ha explicado, la presencia de cambios en el material es debida a la degradación térmica. Con base en estas observaciones se propone el concepto de *tasa de cristalización*, que se define como *la energía liberada por la formación de cristales en cada gramo del material por cada grado de temperatura donde el material puede cristalizar*, y queda expresada por:

$$\kappa = \frac{\Delta H_{\text{cristalización}}}{(T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})_{\text{base de la curva}}}$$

Este concepto tiene relación directa con la degradación térmica del material. Si existen tasas altas de cristalización se relaciona con una mayor liberación de energía debido a una mayor movilidad de las moléculas, como se mencionó anteriormente. Una tasa de cero, implica que no hay cristalización. Se piensa que las moléculas no se mueven, ya sea por sus altos pesos moleculares o por la baja energía que se les suministra. Así, cuando el PET se degrada térmicamente, se espera observar tasas altas de cristalización, mientras que si el material polimeriza la tasa baja, debido a cambios en la fracción de materiales de bajo peso molecular

Esto quiere decir, que las moléculas que inicialmente tenían un peso molecular más alto, y por lo tanto menor movilidad, pierden peso por la degradación y adquieren mayor movilidad debido a que pesan menos a las mismas condiciones de temperatura y aumenta la fracción de material de bajo peso molecular. Este material de bajo peso molecular mejora la movilidad de las moléculas.

El material cristalino posee un estado energético mínimo, ya que es estable a esas condiciones. La molécula originada por la degradación posee un estado energético mucho mayor que el que poseía antes de la degradación, es decir, mayor movilidad. En el estado cristalino el estado energético es mucho menor que ambos, por consiguiente, cuando cristaliza el material degradado libera más

energía que antes de ser degradado y cristalizar, debido a sus estados energéticos, esta idea queda representada de forma esquemática en la figura 4-18.

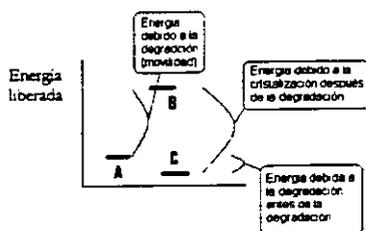


Figura 4-18. Esquema que muestra los estados de movilidad de las moléculas degradadas y no degradadas cuando cristalizan.

También, se puede pensar que las moléculas que se han degradado son más que las moléculas de peso molecular elevado. Por consiguiente, más moléculas de bajo peso molecular liberarán mas calor que unas cuantas de peso molecular elevado. Es decir, que lo que se observa es mayor cantidad de material que cristaliza y no que posean niveles energéticos superiores (figura 4-7).

Así se piensa que existe una relación entre la tasa de cristalización y el tiempo isotérmico, y dicha relación se da por la degradación térmica del PET.

4.1. La tasa de cristalización en el experimento a tiempos largos

En la figura 4-19 queda representado el comportamiento de las resinas utilizadas en el experimento a tiempos largos. Claramente se observa que no hay dependencia entre el parámetro propuesto y el tiempo de tratamiento, también se observa este comportamiento en la tabla 4-1. La causa por que se piensa que no existió tal relación es la posible presencia de agua en las resinas como se menciona por Marshal y Tod (1952). Es sabido que el PET es higroscópico y la

degradación hidrolítica se favorece con la temperatura, por esto Zimmerman (1980) realizó estudios de degradación hidrolítica a 100°C. El PET debió de haber sido secado antes de ser sometido al tratamiento térmico.

Modelos lineales obtenidos

TABLA 4-1. Coeficientes de correlación para las resinas del experimento a tiempos largos

Resina	R ²
86N	0.050
1101	0.002
T-94	0.111

$$y = a + b\kappa$$

El modelo propuesto es lineal ya que Buxbaum (1968) llevó a cabo estudios de estabilidad térmica y demostró que el comportamiento era lineal aunque los trabajos que realizó fueron sobre la viscosidad y no sobre el calor de cristalización. Pero existen otros estudios como el realizado por Jabarin y Lofgren (1984) en el que se observa gráficas similares pero con el calor de fusión, y en el cual no se muestra linealidad.

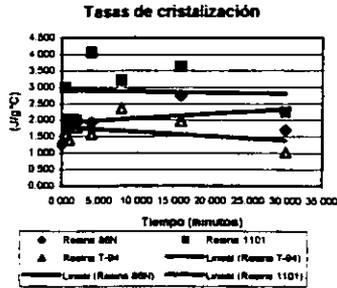


Figura 4-19. Tasa de cristalización con respecto al tiempo de tratamiento para los experimentos a tiempos largos.

Los resultados obtenidos se proporcionan en la tabla 4-2.

TABLA 4-2. Constantes obtenidas para la linealización del experimento a tiempos largos

Resina	A	B
86N	1.917	+0.00023
1101	2.905	-0.00006
T-94	1.779	-0.00022

4.2. La tasa de cristalización para el experimento a tiempos cortos

Los resultados para este caso son favorables. Los coeficientes de correlación así como los valores del modelo propuesto en la ecuación lineal antes mencionada, quedan mostrados en la tabla 4-3 y 4-4 respectivamente.

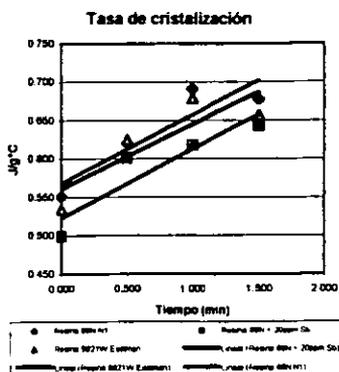


Figura 4-20. Tasa de cristalización con respecto al tiempo de tratamiento para los experimentos a tiempos cortos.

Como es sabido, de las explicaciones dadas en las páginas anteriores, el comportamiento del calor de cristalización en las resinas del experimento a tiempos largos mostrada en la figura 4-7, demuestra que esta variable solo tiene significado en la zona de tiempos menores a 8 minutos aproximadamente. En esta zona, según se explicó, se observó un crecimiento del calor de cristalización. Después de este tiempo, el calor de cristalización no tiene cambios significativos, por lo que la tasa de cristalización no explica el comportamiento de la resina después de los 8 minutos.

TABLA 4-3. Coeficientes de correlación para las resinas del experimento a tiempos cortos

Resina	R ²
86N N1	0.8263
9921W Eastman	0.7339
86N + 20 ppm Sb	0.8433

Pendientes al 95% de confianza

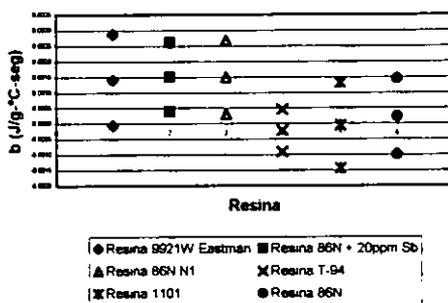


Figura 4-21. Comportamiento de las pendientes obtenidas de las linealizaciones por material para ambos experimentos con limite de confianza del 95%

Se piensa entonces, que debe de haber variaciones de la tasa de cristalización para cada zona identificada en la figura 4-7.

También, resulta interesante establecer como se lleva a cabo la degradación térmica del material. Esto se logra de forma general graficando las pendientes por resina, como la mostrada en la figura 4-20. El significado físico de las pendientes mostradas en esta figura, indica el comportamiento de la formación de cristales

resultante que tiene el material después de haber sido sometido al tratamiento térmico. Por lo tanto, al no haber diferencias se puede decir que los materiales sufren cambios estadísticamente iguales, es decir, se degradan de la misma forma.

Resina	A	B
86N N1	0.568	0.00149
9921W Eastman	0.561	0.00140
86N + 20 ppm Sb	0.523	0.00150

Ordenada al origen al 95%

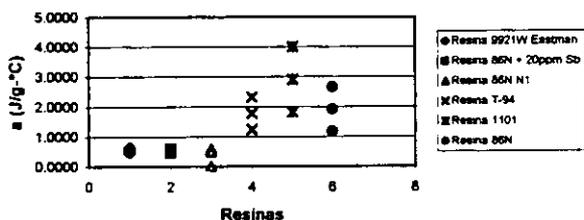


Figura 4-22. Comportamiento de las ordenadas al origen por resina con una confianza del 95% para ambos experimentos

Otro resultado interesante es el mostrado en la figura 4-22, que indica que los materiales inicialmente tienen pesos moleculares diferentes. Estas diferencias se dan entre las resinas de ambos conjuntos de experimentos. Por tipo de experimento no se muestran diferencias. En este caso la ordenada al origen es una medida del peso molecular inicial.

El proceso que se lleva a tiempo cero corresponde al de la autoxidación. Suponiendo que ambas relaciones (modelos lineales) fuesen ciertas, los materiales que se auto-oxidan más fueron los del experimento a tiempos largos. Esto implica que la presencia de oxígeno dentro de la muestra es más y obliga al

material a tener más interacción con el contenido de oxígeno y por tanto a degradar más o que el material se degrada más por que tiene peso molecular más bajo ya que como se explicó los materiales de peso molecular más bajo se degradan más fácilmente que los de peso molecular elevado.

Los materiales por lo tanto, se degradan de la misma forma partiendo de pesos moleculares diferentes en todos los casos. Encontrándose una dependencia lineal con el tiempo para tiempos cortos y ninguna correlación para tiempos largos.

Así, las constantes del modelo lineal poseen un significado físico. La pendiente es la tasa de descomposición por unidad de tiempo del material y la ordenada al origen es una medida del peso molecular inicial aparente.

5. Utilización del método para predecir el comportamiento de otras resinas

El uso del método para predecir el comportamiento de otra clase de resinas poliéster no ha sido probado, y será necesario realizar pruebas para establecer un patrón de comportamiento con respecto al proceso de cristalización, si es posible.

En cuanto a otro tipo de resinas diferentes del PET, se tendría que realizar experimentos para observar su comportamiento para con diferentes temperaturas y tiempos isotérmicos en dicho material.

CONCLUSIONES

De acuerdo a las observaciones realizadas durante los experimentos se concluyó que la metodología presentada en el capítulo correspondiente de este trabajo, si permite observar cambios en la resina PET originados por la estabilidad térmica del mismo ya que existen desplazamientos de las curvas de cristalización hacia la zona de baja temperatura para tiempos de tratamiento largos (hasta 30 minutos) y desplazamientos de las curvas hacia la zona de alta temperatura para tiempos cortos (hasta 1.5 minutos). También, se concluyó que existe una disminución del pico de la señal en enfriamiento, es decir, menor calor liberado. Además, existen cambios en la energía liberada por las muestras, así como un ensanchamiento de la cristalización a través del tiempo de tratamiento.

Esto se concluyó a partir de la sobreposición de los termogramas que permitieron comparar las señales de las muestras para observar cambios a través de la variable tiempo. Esto también tiene una observación directa que es la presencia de un color amarillo observado en las muestras al final de los experimentos tanto de tiempos largos como de cortos, indicando la presencia de oxidación.

A tiempos cortos se observaron movimientos independientes de los inicios y finales de cristalización.

En cuanto al modelo propuesto para tiempos largos se concluyó que la tasa de cristalización no tiene dependencia con el tiempo de tratamiento, así la tasa de cristalización no describe el comportamiento de las resinas en todo el rango de tiempo estudiado debido a que el calor de cristalización cambia su comportamiento a través del tiempo de tratamiento.

Pero a tiempos cortos, la tasa de cristalización si tiene dependencia con el tiempo de tratamiento. Y se encontró que la tasa de cristalización se comporta linealmente con respecto al tiempo.

Graficadas las pendientes de estas líneas, se encuentra que los materiales se degradan igual estadísticamente hablando y que los materiales presentan ligeras diferencias en los pesos moleculares iniciales.

Capítulo 7

BIBLIOGRAFÍA

1. Agranoff Joan, **Modern Plastics Encyclopedia**, McGraw Hill, New York (1983), 60-10A-46, -48, -53, -102, -103.
2. ASTM -E473-85
3. ASTM-E537-86
4. Bikiaris Dimitris N., Karayannidis George P., "Effect of Carboxylic end groups on thermoxidative stability of PET and PBT", Polymer Degradation and Stability, 2(63); 213-218 (1999)
5. Blaine L. Roger, Lundgren C. Jay y Harris Mary B. "Oxidative Induction Time – A Review of DSC Experimental Effects". <http://www.tainst.com>, TA-235
6. Buxbaum L. H., "The degradation of poly(Ethylene Terephthalate)", Angew. Chem. Internat. Edit., 3(7): 182-190 (1968)
7. Chang S, Sheu M, Chang N. J. Appl. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982: 20:2053
8. Chang Shuya, Sheo Ming-Fa, et. Al., "Effect of stabilizers on the preparation of poly(Ethylene Terephthalate)", Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition (20); 2053-2061 (1982).
9. De A. Freire Maria Teresa, Damant Andrew P., et. Al., "Thermal Stability of Polyethylene Terephthalate (PET): Oligomer Distribution and Formation of Volatiles", Packaging Technology and Science, 1(12); 29 – 36, 1999.
10. E. P. Goodings, Soc. Chem. Ind. (Londres) Monografía No. 13, 211, 1961

11. Gärcher R, Müller H, **Plastics Additives Handbook: Stabilizers, Processing Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics**, Carl Hanser Verlag, 29, München Wien (1987), Cap. 1 y 3.
12. Grulke Eric A., "Polymer Analysis" en **Polymer Process Engineering** por PTR Prentice Hall, New Jersey, USA (1994), Cap. 7.
13. H. Zimmermann y E. Leibnitz, Farserfosh, u. Textil techn. 16, 282, 1965
14. H.P. Frank, J. Polym. Sci., Symp. No. 57, 311-318 (1976).
15. Hemminger W. y Höne G., 1984. **Calorimetry: Fundamentals and Practice**, Verlag Chemie GmbH, RFA.
16. <http://www.ourfood.com/packaging.html>
17. <http://www.grafcopet.com/articles/bevind/annual/index.htm>
18. <http://www.plasticsusa.com>
19. <http://www.tainst.com>.
20. IMPI, "Aditivos" en **Enciclopedia del Plástico** por IMPI, México (1996).
21. IMPI, "Poliéster Termoplástico" en **Enciclopedia del Plástico** por IMPI, México (1996).
22. J. B. Howard, Polym. Eng. Sci., 13, 429 (1973).
23. Jabarin S. A., Lofgren E. A., "Thermal Stability of Polyethylene Terephthalate", Polymer Engineering Science, 13(24): 1056-1063 (1984).

24. Lever Trevor J. y Price Duncan M., 1998. "Using microthermal analysis to characterize the nanoworld", American Laboratory, Agosto, TA-248 en <http://www.tainst.com>
25. M. A. Ponce-Vélez, E. Campos-Lope, J. Appl. Polym. Sci., 22, 2485 (1978).
26. Marshal y A. Todd, Trans Faraday Soc. 49, 67 (1952)
27. Monoresi Piero, Munari Andrea, et. Al., "Synthesis and Characterization of highlybranched Polyethylene Terephthalate", Polymer, June (27), 955-960; 1986.
28. Morton-Jones D. H., **Procesamiento de plásticos: inyección, moldeo, hule, PVC**, Limusa S. A. de C. V., México D. F. (1993)
29. Müller, A. J., Feijoo J. L., et. Al., "The calorimetric and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Poly(ethylene Terephthalate) from beverage bottles", Polymer Engineering and Science, 11(27); 796 – 803 (1987).
30. Orgokiewicz R. M., **Thermoplastics: Effects of Processing**, The Plastics Institut, Londres, (1969) Cap. 1, 4
31. P. F. Levy, G. Nieuweboer, L. C. Semanski, Thermochim Acta, 1, 429 (1970).
32. Paolino PR., **Thermoplastic polymer additives, theory and practice**, Lutz JT Editor, Nueva York (1989): 1- 35.
33. R. L. Blaine, Am. Lab., 6, 18 (1974).
34. Rauwendaal Chris, **Polymer Extrusion**, Carl Henser Verlag, 2ª, Munich (1990), 215 – 217
35. Reading Michael, Hourston Douglas J. y colaboradores, 1998. Thermal analysis for the 21st century, American Laboratory, Agosto, 13 – 17. ó en TA-244 en <http://www.tainst.com>

36. Rodríguez Ferdinand, **Principios de Sistemas de Polímeros**, Manual Moderno, 2ª, México D. F. (1984), Cap. 2, 3, 10, 11, 15
37. Rodríguez, F.; Chem. Tech., 1:409 (1971)
38. Fields, R. D., F. Rodríguez, y R. K. Finn: J. Appl. Polym. Sci., 18:3571 (1974)
39. Samuels J. R., **Structured Polymer Properties: The identification, Interpretation, and Application of Crystalline Polymer Structure**, John Wiley & Sons, Inc., Toronto, Canadá (1974), Cap. 4.
40. Shelton, J. R.: Rubber Chem. Technol., 30:1251 (1957)
41. TA-Instruments. "Thermal Analysis Application Brief Oxidative Stability of Polyethylene Terephthalate" Number TA-121 (<http://www.tainst.com>)
42. Turi Edith A. 1981. **Thermal Characterization of Polymeric Materials**, Academic Press, Inc., USA
43. Whelan A., Craft J. L., **Development in plastics technology-2**, "The Development Series", UK, Elsevier applied science publishers, (1985), Cap. 1.
44. Wingard C. D., "Use of Thermal Analysis Techniques for examining blow-molded PET bottle specimens", Journal of thermal analysis (49): 383-391 (1997).
45. Yurtseven Mesut, **The effect of particle size and drying on the physical and mechanical properties of recycled PET**. Maestro en Ciencias, Universidad de Ankara, Turquía (1996): 1 – 10
46. Zimmerman Heinz y Thac Kim Nguyen, "Investigation on Thermal and Hydrolytic Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate)", Polymer Engineering and Science, 10(20); 680 – 683, 1980

47. Mijangos F. Santiago. **Effect of particle Filler On Molecular Orientation in Molten Polyethylene**, Ph. D. Thesis, McGill University, Montreal, Canada (1989).
48. Mijangos F. Santiago. **Kinetics of Electrodeposition Of Silver Onto Stainless Steel**, M. Sc. Thesis. Faculty of Chemistry. UNAM, Mexico City, (1984).

Apéndice 1

Las tablas de resultados obtenidos a partir de los termogramas.

<i>Tiempo isotérmico (minutos)</i>	<i>Inicio de fusión (°C)</i>	<i>Fin de fusión (°C)</i>	<i>Pico (°C)</i>	<i>Calor de fusión (J/g)</i>
1	230.5	238.7	233.3	59.9
2	230.8	238.1	234.4	54.4
4	230.5	238.7	234.4	56.5
8	231.1	238.7	234.6	57.4
16	229.9	238.6	234.4	55.3
30	229.6	238.7	234.5	48.5

<i>Tiempo isotérmico (minutos)</i>	<i>Inicio de fusión (°C)</i>	<i>Fin de fusión (°C)</i>	<i>Pico (°C)</i>	<i>Calor de fusión (J/g)</i>
0.5	225.8	237.9	231.1	61.1
1	226.8	237.6	231.1	57.1
2	226.7	236.6	231	53.2
4	226.6	236.7	231.9	54.1
8	226.5	235.5	230.2	55.7
16	226.3	237	230.8	53.9
30	226.4	237.3	232.3	70.1
30	226.4	237.3	232.3	70.1

Tabla 3. Calentamiento de las resinas 86N que fueron sometidas al tratamiento térmico

<i>Tiempo isotérmico (minutos)</i>	<i>Inicio de fusión (°C)</i>	<i>Fin de fusión (°C)</i>	<i>Pico (°C)</i>	<i>Calor de fusión (J/g)</i>
0.0	232.6	242.4	236.9	67.6
0.5	232.5	244.2	237.1	55.9
1.0	232.8	243.4	235.8	59.8
2	233.5	244.3	237	67.4
4	233.1	243.2	237.3	53.5
8	232.9	241.8	237.8	58.2
30	231.1	242.4	237	56.3

Tabla 4. Resultados de los enfriamientos para la resina 86N con O₂.

<i>Isotérmico (min)</i>	<i>Calor de cristalización (J/g)</i>	<i>T inicial (°C)</i>	<i>T final (°C)</i>
0.000	18.000	215.500	201.300
0.500	23.200	215.300	200.200
1.000	26.100	213.700	199.300
2.000	35.400	213.300	195.400
4.000	39.100	213.500	193.200
8.000	56.500	204.900	187.300
16.000	55.000	205.900	185.900
30.000	47.400	191.300	163.500

Tabla 5. Resultados de los enfriamientos para la resina 1101 con O₂.

<i>Isotérmico (min)</i>	<i>Calor de cristalización (J/g)</i>	<i>T inicial (°C)</i>	<i>T final (°C)</i>
0.000			
0.500	40.600	220.300	206.700
1.000	29.000	220.600	206.200
2.000	30.900	220.600	205.200
4.000	56.800	218.400	204.400
8.000	61.300	213.100	194.000
16.000	64.100	205.200	187.500
30.000	58.000	196.800	170.900

Tabla 6. Resultados de los enfriamientos para la resina 1101 con O₂.

<i>Isotérmico (min)</i>	<i>Calor de cristalización (J/g)</i>	<i>T inicial (°C)</i>	<i>T final (°C)</i>
0.000			
0.500	37.200	206.300	182.400
1.000	30.100	208.000	186.400
2.000	38.600	205.900	184.000
4.000	42.300	206.400	179.600
8.000	55.100	197.700	174.400
16.000	55.300	192.600	164.400
30.000	51.300	185.000	135.000

Tabla 7. Resultados de los enfriamientos para la resina 86N N1

<i>Corrida - Gas</i>	<i>Tiempo isotérmico (min)</i>	<i>Temperatura inicial (°C)</i>	<i>Temperatura final (°C)</i>	<i>Entalpia (J/g)</i>	<i>Temperatura del pico (°C)</i>
1 N2	0	216.58	126.61	55.7	181.2
1 O2	0.5	220.16	127.67	59.5	201
1 O2	1	224.46	142.02	57.6	204.6
1 O2	1.5	224.3	127.73	62.4	206.4
2 N2	0	209.43	107.63	46.4	175.2
2 O2	0.5	216.67	121.17	52.8	196.2
2 O2	1	*	*	*	*
2 O2	1.5	*	*	*	*
3 N2	0	211.73	115.07	56	181.2
3 O2	0.5	223.67	126.74	64.7	204
3 O2	1	221.41	127.4	64.3	204.6
3 O2	1.5	225.63	126.28	70.4	206.4

Tabla 8. Resultados de los enfriamientos para la resina 86N + 20 ppm Sb

<i>Corrida - Gas</i>	<i>Tiempo isotérmico (min)</i>	<i>Temperatura inicial (°C)</i>	<i>Temperatura final (°C)</i>	<i>Entalpia (J/g)</i>	<i>Temperatura del pico (°C)</i>
1 N2	0	209.6	106.4	52.7	179.4
1 O2	0.5	220.75	122.65	62.3	199.2
1 O2	1	220.86	115.54	60.6	202.8
1 O2	1.5	223.58	105.54	68.8	204
2 N2	0	212.2	120.33	46	174.6
2 O2	0.5	207.9	122.75	44.7	177
2 O2	1				
2 O2	1.5	221.91	126.52	72.6	201
3 N2	0	209.04	106.02	50.1	175.8

3 O2	0.5	223.49	126.94	62	194.7
3 O2	1	227.51	113.71	75	201.6
3 O2	1.5	224.91	115.51	64.1	204.6

Tabla 9. Resultados de los enfriamientos para la resina 9921W Eastman

<i>Corrida - Gas</i>	<i>Tiempo isotérmico (min)</i>	<i>Temperatura inicial (°C)</i>	<i>Temperatura final (°C)</i>	<i>Entalpia (J/g)</i>	<i>Temperatura del pico (°C)</i>
1 N2	0	205.6	135.47	38.7	177
1 O2	0.5	212.06	131.09	41.6	190.2
1 O2	1	219.22	122.71	60.3	199.2
1 O2	1.5	222.46	127.12	59.8	202.2
2 N2	0	209.23	122.03	49.3	179.4
2 O2	0.5	220.55	137	53.7	190.8
2 O2	1	221.13	131.62	59.6	198.6
2 O2	1.5	221.9	136.27	57.1	201.6
3 N2	0	216.58	131.03	41.6	181.8
3 O2	0.5	220.1	129.24	65.3	193.8
3 O2	1	219.44	132.78	64.6	199.2
3 O2	1.5	221.26	125.72	64.7	204

Apéndice II

Ecuaciones estadísticas, tablas de datos y gráficos de confianza complementarios de las regresiones.

Sea κ o y la tasa de cristalización definida en el modelo 1 (variable dependiente) y θ o x el tiempo de tratamiento (variable independiente). Sea n el número de mediciones por resina.

Las siguientes ecuaciones fueron utilizadas para calcular los valores de la pendiente y la ordenada al origen:

$$\begin{aligned}\kappa_c &= a + b\theta \\ a &= \frac{\sum \kappa - (b \sum \theta)}{n} \\ b &= \frac{n \sum \theta \kappa - \sum \kappa \sum \theta}{n \sum \theta^2 - \sum \theta \sum \theta}\end{aligned}$$

El coeficiente de correlación quedó evaluado por:

$$r^2 = \frac{\sum \theta^2 - \left(\frac{\sum \theta \sum \theta}{n} \right)}{\sum \kappa^2 - \left(\frac{\sum \kappa \sum \kappa}{n} \right)} b^2$$

Para determinar los límites de confianza que corresponde al 90%, 95% y 98%, se tiene que:

$$a \pm t\left(\frac{1-\alpha}{2}\right) * \sqrt{\frac{S_{xy}^2}{\left(\frac{\sum \kappa \sum \kappa}{n}\right)}}$$

$$b \pm t\left(\frac{1-\alpha}{2}\right) * \sqrt{\frac{S_{xy}^2 \sum \theta^2}{n \sum (\theta - \theta_m)^2}}$$

Donde:

$$S_{xy}^2 = \frac{\sum (\kappa - \kappa_c)}{n-2}$$

$$t\left(\frac{1-0.90}{2}\right) = 1.895$$

$$t\left(\frac{1-0.95}{2}\right) = 2.442$$

$$t\left(\frac{1-0.98}{2}\right) = 2.998$$

Donde las t son obtenidas de tablas.

Resina 86N

<i>Regresión lineal</i>		<i>Confianza</i>			
<i>a</i>	1.917	<i>S²xy</i>		<i>r</i>	
<i>b</i>	0.00023	0.459		0.225	
<i>r²</i>	0.05083	<i>Grados de libertad</i>	<i>1-Alfa/2</i>	<i>Pendiente</i>	
<i>α = 0.900</i>	<i>t = 1.89500</i>	7.000	0.05000	<i>b ±</i>	0.00077
<i>α = 0.950</i>	<i>t = 2.44700</i>	7.000	0.02500	<i>b ±</i>	0.00100
<i>α = 0.980</i>	<i>t = 2.99800</i>	7.000	0.01000	<i>b ±</i>	0.00122
<i>α = 0.900</i>	<i>t = 1.89500</i>	7.000	0.05000	<i>a ±</i>	0.57698
<i>α = 0.950</i>	<i>t = 2.44700</i>	7.000	0.02500	<i>a ±</i>	0.74503
<i>α = 0.980</i>	<i>t = 2.99800</i>	7.000	0.010	<i>a ±</i>	0.913

Resina 86N

X	90%			95%			98%		
	Yc+conf	Yc	Yc-conf	Yc+conf	Yc	Yc-conf	Yc+conf	Yc	Yc-conf
0.000	2.494	1.917	1.340	2.662	1.917	1.172	2.829	1.917	1.004
30.000	2.487	1.924	1.361	2.651	1.924	1.197	2.814	1.924	1.033
60.000	2.480	1.931	1.381	2.640	1.931	1.221	2.800	1.931	1.061
120.000	2.469	1.944	1.420	2.622	1.944	1.267	2.775	1.944	1.114
240.000	2.457	1.972	1.487	2.598	1.972	1.346	2.739	1.972	1.205
480.000	2.482	2.028	1.573	2.614	2.028	1.441	2.746	2.028	1.309
960.000	2.734	2.138	1.543	2.907	2.138	1.370	3.080	2.138	1.197
1800.000	3.461	2.332	1.204	3.790	2.332	0.875	4.118	2.332	0.546

Resina 86N

X	Y	X ²	XY	X-X _m	(X-X _m) ²	Y-Y _m	(Y-Y _m) ²	Y ²	Y _c
<i>Isotérmico (seg)</i>	<i>Tasa original</i>								
0.000	1.268	0.000	0.000	-461.250	212751.563	-0.756	0.571	1.607	1.917
30.000	1.536	900.000	46.093	-431.250	185976.563	-0.487	0.237	2.361	1.924
60.000	1.813	3600.000	108.750	-401.250	161001.563	-0.211	0.044	3.285	1.931
120.000	1.978	14400.000	237.318	-341.250	116451.563	-0.046	0.002	3.911	1.944
240.000	1.926	57600.000	462.266	-221.250	48951.563	-0.097	0.009	3.710	1.972
480.000	3.210	230400.000	1540.909	18.750	351.563	1.187	1.409	10.306	2.028
960.000	2.750	921600.000	2640.000	498.750	248751.563	0.727	0.528	7.563	2.138
1800.000	1.705	3240000.000	3069.065	1338.750	1792251.563	-0.318	0.101	2.907	2.332

3690.000 16.186 4468500.000 8104.401 0.000 2766487.500 0.000 2.902 35.849 16.186

Promedios

461.250 2.023 Sumas

Resina 86N

Y-Yc	(Y-Yc) ²	Factor	±	±	±
			t=0.90	t=0.95	t=0.98
-0.649	0.421	0.449	0.577	0.745	0.913
-0.387	0.150	0.438	0.563	0.727	0.891
-0.118	0.014	0.428	0.550	0.710	0.869
0.033	0.001	0.409	0.525	0.678	0.830
-0.046	0.002	0.378	0.485	0.628	0.767
1.183	1.399	0.354	0.454	0.587	0.719
0.612	0.374	0.464	0.595	0.769	0.942
-0.627	0.393	0.879	1.129	1.458	1.786

0.000 2.755

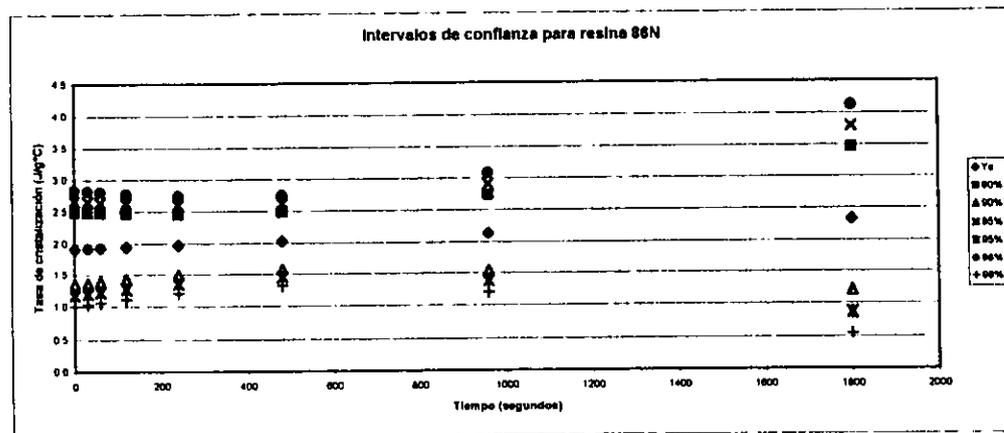
El factor descrito en la tabla anterior es el siguiente:

$$\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(\theta - \theta_m)^2}{\sum(\theta - \theta_m)^2}}$$

Mientras que el modelo completo para determinar la confianza para el valor estimado de la tasa de cristalización queda como:

$$\kappa_c \pm \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(\theta - \theta_m)^2}{\sum(\theta - \theta_m)^2}} * \sqrt{S_{xy}^2} * t\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)$$

Resina 86N



T-94

Regresión lineal		Confianza			
<i>a</i>	1.779	<i>S2xy</i>		<i>r</i>	
<i>b</i>	-0.00022	0.193		0.333	
<i>r2</i>	0.111	Grados de lib	Alfa	Pendiente	
0.900	1.89600	6.000	0.05000	<i>b ±</i>	0.00052
0.950	2.44700	6.000	0.02500	<i>b ±</i>	0.00068
0.980	2.99800	6.000	0.01000	<i>b ±</i>	0.00083
0.900	1.89600	6.000	0.05000	<i>a ±</i>	0.41922
0.950	2.44700	6.000	0.02500	<i>a ±</i>	0.54133
0.980	2.99800	6.000	0.010	<i>a ±</i>	0.663

T-94

Intervalos de confianza									
X	90%			95%			98%		
<i>Isotérmico (seg)</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>
30.000	2.181	1.772	1.363	2.300	1.772	1.244	2.419	1.772	1.125
60.000	2.165	1.765	1.366	2.281	1.765	1.250	2.397	1.765	1.134
120.000	2.133	1.752	1.372	2.244	1.752	1.261	2.355	1.752	1.150
240.000	2.075	1.726	1.377	2.177	1.726	1.275	2.279	1.726	1.174
480.000	1.990	1.674	1.358	2.082	1.674	1.266	2.173	1.674	1.174
960.000	1.957	1.569	1.180	2.070	1.569	1.067	2.183	1.569	0.954
1800.000	2.123	1.385	0.646	2.338	1.385	0.431	2.553	1.385	0.216

T-94

	X	Y	X ²	XY	X-Xm	(X-Xm) ²	Y-Ym	(Y-Ym) ²
<i>Isotérmico (min)</i>	<i>Isotérmico (seg)</i>	<i>Tasa original</i>						
0.500	30.000	1.556	900.000	46.695	-497.143	247151.020	-0.107	0.011
1.000	60.000	1.394	3600.000	83.611	-467.143	218222.449	-0.270	0.073
2.000	120.000	1.763	14400.000	211.507	-407.143	165765.306	0.099	0.010
4.000	240.000	1.578	57600.000	378.806	-287.143	82451.020	-0.085	0.007
8.000	480.000	2.365	230400.000	1135.107	-47.143	2222.449	0.702	0.492
16.000	960.000	1.961	921600.000	1882.553	432.857	187365.306	0.298	0.089
30.000	1800.000	1.026	3240000.000	1846.800	1272.857	1620165.306	-0.637	0.406
	3690.000	11.643	4468500.000	5585.079	0.000	2523342.857	0.000	1.088

Suma

527.143

1.663

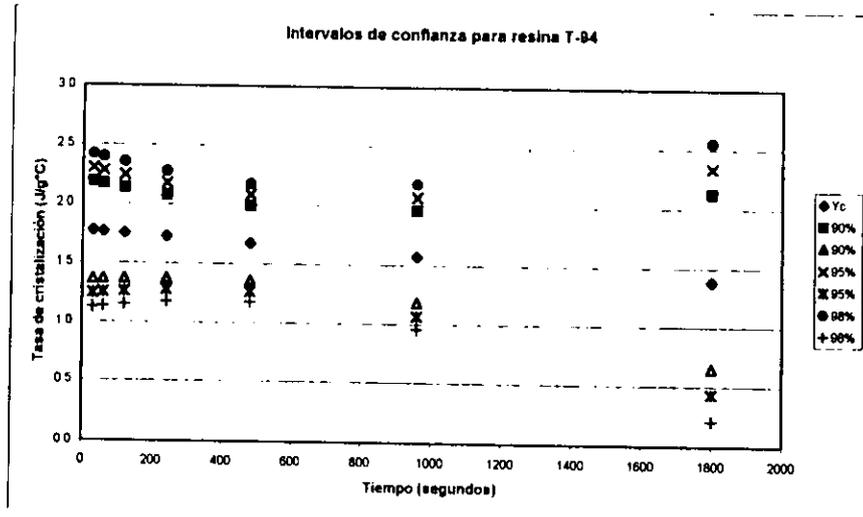
Promedio

T-94

				Confianza para Yc			
Y2	Yc	Y-Yc	(Y-Yc) ²	Factor	±	±	±
					t=0.90	t=0.95	t=0.98
2.423	1.772	-0.216	0.046	0.491	0.409	0.528	0.647
1.942	1.765	-0.372	0.138	0.479	0.399	0.515	0.631
3.107	1.752	0.010	0.000	0.457	0.381	0.492	0.602
2.491	1.726	-0.148	0.022	0.419	0.349	0.451	0.552
5.592	1.674	0.691	0.478	0.379	0.316	0.408	0.500
3.845	1.569	0.392	0.154	0.466	0.388	0.501	0.614
1.053	1.385	-0.359	0.129	0.886	0.738	0.954	1.168

20.453 11.643 0.000 0.967

T-94



Resina 1101

Regresión lineal		Confianza			
<i>a</i>	2.905	S2xy 0.794			
<i>b</i>	-0.00006				
<i>r</i> ²	0.002	Grados de lib	Alfa	Pendiente	
0.900	1.89500	6.000	0.05000	<i>b</i> ±	0.00106
0.950	2.44700	6.000	0.02500	<i>b</i> ±	0.00137
0.980	2.99800	6.000	0.01000	<i>b</i> ±	0.00168
0.900	1.89500	6.000	0.05000	<i>a</i> ±	0.84938
0.950	2.44700	6.000	0.02500	<i>a</i> ±	1.09680
0.980	2.99800	6.000	0.010	<i>a</i> ±	1.344

Resina 1101

<i>Intervalos de confianza</i>									
X	90%			95%			98%		
<i>Isotérmico (seg)</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>
30.000	3.732	2.904	2.075	3.974	2.904	1.834	4.215	2.904	1.593
60.000	3.711	2.902	2.093	3.946	2.902	1.858	4.182	2.902	1.623
120.000	3.670	2.899	2.128	3.895	2.899	1.903	4.119	2.899	1.679
240.000	3.600	2.892	2.185	3.806	2.892	1.978	4.011	2.892	1.773
480.000	3.519	2.879	2.239	3.706	2.879	2.052	3.892	2.879	1.866
960.000	3.639	2.852	2.065	3.868	2.852	1.836	4.097	2.852	1.607
1800.000	4.302	2.805	1.309	4.737	2.805	0.874	5.172	2.805	0.438

Resina 1101

	X	Y	X ²	XY	X-Xm	(X-Xm) ²	Y-Ym	(Y-Ym) ²
<i>Isotérmico (min)</i>	<i>Isotérmico (seg)</i>	<i>Tasa original</i>						
0.500	30.000	2.985	900.000	89.559	-497.143	247151.020	0.109	0.012
1.000	60.000	2.014	3600.000	120.833	-467.143	218222.449	-0.862	0.744
2.000	120.000	2.006	14400.000	240.779	-407.143	165765.306	-0.870	0.756
4.000	240.000	4.057	57600.000	973.714	-287.143	82451.020	1.181	1.395
8.000	480.000	3.209	230400.000	1540.524	-47.143	2222.449	0.333	0.111
16.000	960.000	3.621	921600.000	3476.610	432.857	187365.306	0.745	0.555
30.000	1800.000	2.239	3240000.000	4030.888	1272.857	1620165.306	-0.637	0.405

3690.000 20.133 4488500.000 10472.907 0.000 2523342.857 0.000 3.978

Sumas

527.143

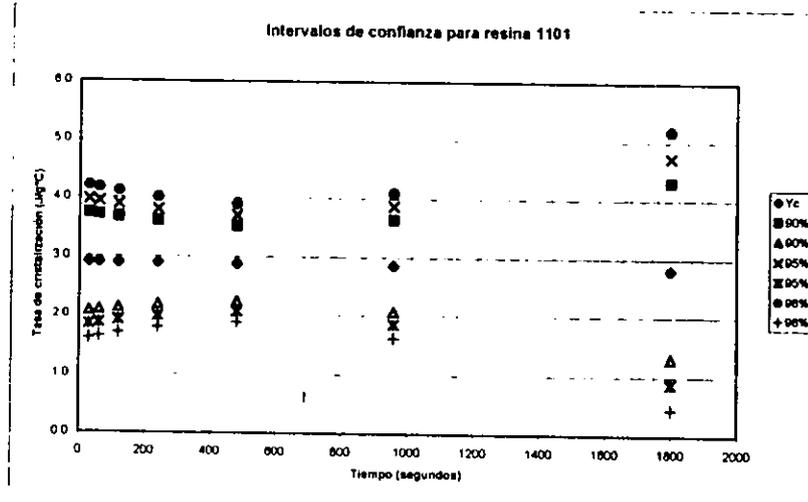
2.876

Promedios

Resina 1101

				Confianza para Yc			
Y2	Yc	Y-Yc	(Y-Yc)2	Factor	±	±	±
					t=0.90	t=0.95	t=0.98
8.912	2.904	0.082	0.007	0.491	0.829	1.070	1.311
4.056	2.902	-0.888	0.789	0.479	0.809	1.044	1.279
4.026	2.899	-0.892	0.796	0.457	0.771	0.996	1.220
16.460	2.892	1.165	1.357	0.419	0.708	0.914	1.119
10.300	2.879	0.331	0.109	0.379	0.640	0.827	1.013
13.115	2.852	0.769	0.592	0.466	0.787	1.016	1.245
5.015	2.805	-0.566	0.320	0.886	1.496	1.932	2.367
61.884	20.133	0.000	3.971				

Resina 1101



Resina 86N N1

Regresión lineal		Confianza			
<i>a</i>	0.568	<i>S2xy</i>		<i>r</i>	
<i>b</i>	0.00149	0.001		0.909	
<i>r2</i>	0.826	Grados de lib	Alfa	Pendiente	
0.900	1.89500	3.000	0.05000	b ±	0.00092
0.950	2.44700	3.000	0.02500	b ±	0.00118
0.980	2.99800	3.000	0.01000	b ±	0.00145
0.900	1.89500	3.000	0.05000	a ±	0.05149
0.950	2.44700	3.000	0.02500	a ±	0.06649
0.980	2.99800	3.000	0.010	a ±	0.081

Resina 86N N1

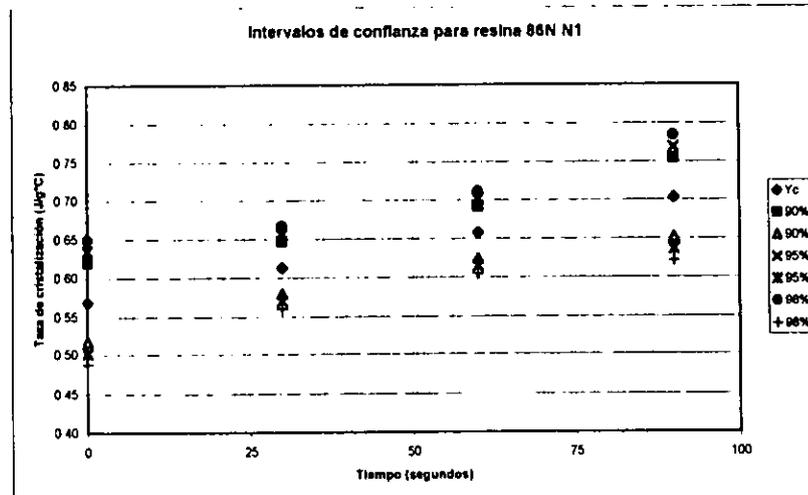
<i>Intervalos de confianza</i>									
X	90%			95%			98%		
<i>Isotérmico (seg)</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>
<i>0.000</i>	<i>0.620</i>	<i>0.568</i>	<i>0.517</i>	<i>0.635</i>	<i>0.568</i>	<i>0.502</i>	<i>0.650</i>	<i>0.568</i>	<i>0.487</i>
<i>30.000</i>	<i>0.647</i>	<i>0.613</i>	<i>0.579</i>	<i>0.656</i>	<i>0.613</i>	<i>0.569</i>	<i>0.666</i>	<i>0.613</i>	<i>0.560</i>
<i>60.000</i>	<i>0.691</i>	<i>0.658</i>	<i>0.624</i>	<i>0.701</i>	<i>0.658</i>	<i>0.614</i>	<i>0.711</i>	<i>0.658</i>	<i>0.604</i>
<i>90.000</i>	<i>0.754</i>	<i>0.703</i>	<i>0.651</i>	<i>0.769</i>	<i>0.703</i>	<i>0.636</i>	<i>0.784</i>	<i>0.703</i>	<i>0.621</i>

Resina 86N N1

				Confianza para Yc			
Y2	Yc	Y-Yc	(Y-Yc)2	Factor	±	±	±
					t=0.90	t=0.95	t=0.98
0.304	0.568	-0.017	0.000	0.837	0.051	0.066	0.081
0.386	0.613	0.008	0.000	0.548	0.034	0.044	0.053
0.478	0.658	0.034	0.001	0.548	0.034	0.044	0.053
0.459	0.703	-0.025	0.001	0.837	0.051	0.066	0.081

1.627 2.541 0.000 0.002

Resina 86N N1



Resina 86N + 20 ppm Sb

Regresión lineal		Confianza			
a	0.523	S ² xy		r	
b	0.00150	0.001		0.918	
r ²	0.843	Grados de lib	Alfa	Pendiente	
0.900	1.89500	3.000	0.05000	b ±	0.00086
0.950	2.44700	3.000	0.02500	b ±	0.00112
0.980	2.99800	3.000	0.01000	b ±	0.00137
0.900	1.89500	3.000	0.05000	a ±	0.04848
0.950	2.44700	3.000	0.02500	a ±	0.06260
0.980	2.99800	3.000	0.010	a ±	0.077

Resina 86N + 20ppm Sb

<i>Intervalos de confianza</i>									
X	90%			95%			98%		
<i>Isotérmico (seg)</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>
0.000	0.571	0.523	0.474	0.585	0.523	0.460	0.600	0.523	0.446
30.000	0.599	0.568	0.536	0.609	0.568	0.527	0.618	0.568	0.517
60.000	0.644	0.613	0.581	0.654	0.613	0.572	0.663	0.613	0.562
90.000	0.706	0.657	0.609	0.720	0.657	0.595	0.734	0.657	0.581

Resina 86N + 20ppm Sb

	X	Y	X ²	XY	X-X _m	(X-X _m) ²	Y-Y _m	(Y-Y _m) ²
<i>Isotérmico (min)</i>	<i>Isotérmico (seg)</i>	<i>Tasa original</i>						
0.000	0.000	0.499	0.000	0.000	-45.000	2025.000	-0.091	0.008
0.500	30.000	0.601	900.000	18.022	-15.000	225.000	0.011	0.000
1.000	60.000	0.617	3600.000	37.033	15.000	225.000	0.027	0.001
1.500	90.000	0.643	8100.000	57.896	45.000	2025.000	0.053	0.003
	180.000	2.360	12600.000	112.951	0.000	4500.000	0.000	0.012
	45.000	0.590						

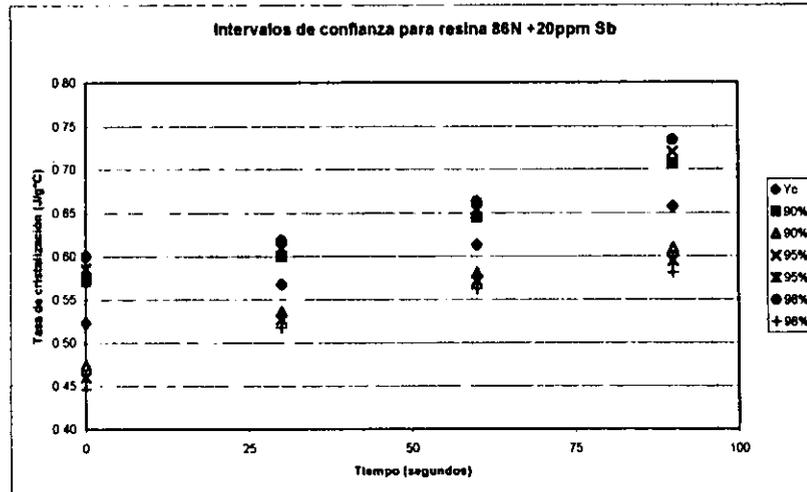
Sumas

Promedios

Resina 86N + 20ppm Sb

				Confianza para Yc			
Y2	Yc	Y-Yc	(Y-Yc) ²	Factor	±	±	±
					t=0.90	t=0.95	t=0.98
0.249	0.523	-0.024	0.001	0.837	0.048	0.063	0.077
0.361	0.568	0.033	0.001	0.548	0.032	0.041	0.050
0.381	0.613	0.005	0.000	0.548	0.032	0.041	0.050
0.414	0.657	-0.014	0.000	0.837	0.048	0.063	0.077
1.405	2.360	0.000	0.002				

Resina 86N + 20ppm Sb



Resina 9921W Eastman

Regresión lineal		Confianza			
<i>a</i>	0.561	<i>S2xy</i>		<i>r</i>	
<i>b</i>	0.00140	0.002		0.857	
<i>r2</i>	0.734	Grados de lib	Alfa	Pendiente	
0.900	1.89500	3.000	0.05000	<i>b ±</i>	0.00113
0.950	2.44700	3.000	0.02500	<i>b ±</i>	0.00146
0.980	2.99800	3.000	0.01000	<i>b ±</i>	0.00179
0.900	1.89500	3.000	0.05000	<i>a ±</i>	0.06362
0.950	2.44700	3.000	0.02500	<i>a ±</i>	0.08215
0.980	2.99800	3.000	0.010	<i>a ±</i>	0.101

Resina 9921W Eastman

<i>Intervalos de confianza</i>									
X	90%			95%			98%		
<i>Isotérmico (seg)</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>	<i>Yc+conf</i>	<i>Yc</i>	<i>Yc-conf</i>
0.000	0.624	0.561	0.497	0.643	0.561	0.478	0.661	0.561	0.460
30.000	0.644	0.603	0.561	0.657	0.603	0.549	0.669	0.603	0.537
60.000	0.687	0.645	0.603	0.699	0.645	0.591	0.711	0.645	0.579
90.000	0.751	0.687	0.623	0.769	0.687	0.605	0.788	0.687	0.586

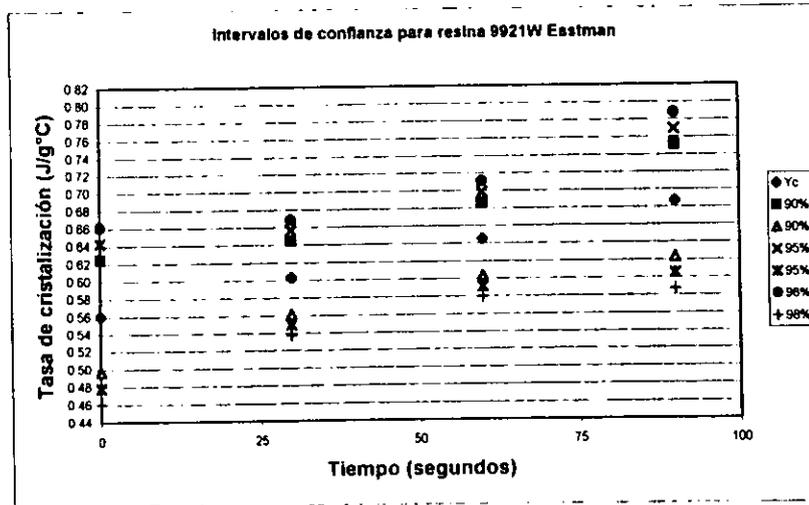
Resina 9921W Eastman

	X	Y	X ²	XY	X-Xm	(X-Xm) ²	Y-Ym	(Y-Ym) ²
<i>Isotérmico (min)</i>	<i>Isotérmico (seg)</i>	<i>Tasa original</i>						
0.000	0.000	0.534	0.000	0.000	-45.000	2025.000	-0.089	0.008
0.500	30.000	0.625	900.000	18.752	-15.000	225.000	0.001	0.000
1.000	60.000	0.679	3600.000	40.722	15.000	225.000	0.055	0.003
1.500	90.000	0.657	8100.000	59.138	45.000	2025.000	0.033	0.001
	180.000	2.495	12600.000	118.611	0.000	4500.000	0.000	0.012
			Sumas					
	45.000	0.624	Promedios					

Resina 9921W Eastman

				Confianza para Yc			
Y2	Yc	Y-Yc	(Y-Yc) ²	Factor	±	±	±
					t=0.90	t=0.95	t=0.98
0.286	0.561	-0.026	0.001	0.837	0.064	0.082	0.101
0.391	0.603	0.022	0.000	0.548	0.042	0.054	0.066
0.461	0.645	0.034	0.001	0.548	0.042	0.054	0.066
0.432	0.687	-0.030	0.001	0.837	0.064	0.082	0.101
	1.569	2.495	0.000	0.003			

Resina 9921W Eastman



Máximos y mínimos correspondientes a la pendiente y ordenada								
Resina	90%							
	Pendiente			Ordenada			b ±	a ±
	Máxima	Promedio	Minima	Máxima	Promedio	Minima		
Resina 9921W Eastman	0.0025	0.0014	0.0003	0.6242	0.5606	0.4970	0.0011	0.0636
Resina 86N + 20ppm Sb	0.0024	0.0015	0.0006	0.5713	0.5228	0.4743	0.0009	0.0485
Resina 86N N1	0.0024	0.0015	0.0006	0.6198	0.5681	0.5166	0.0009	0.0515
Resina T-94	0.0003	-0.0002	-0.0007	2.1978	1.7786	1.3594	0.0005	0.4192
Resina 1101	0.0010	-0.0001	-0.0011	3.7548	2.9054	2.0560	0.0011	0.8494
Resina 86N	0.0010	0.0002	-0.0005	2.4936	1.9167	1.3397	0.0008	0.5770

	95%							
Resina 9921W Eastman	0.0029	0.0014	-0.0001	0.6428	0.5606	0.4785	0.0015	0.0821
Resina 86N + 20ppm Sb	0.0026	0.0015	0.0004	0.5854	0.5228	0.4602	0.0011	0.0826
Resina 86N N1	0.0027	0.0015	0.0003	0.6346	0.5681	0.5016	0.0012	0.0865
Resina T-94	0.0005	-0.0002	-0.0009	2.3200	1.7786	1.2373	0.0007	0.5413
Resina 1101	0.0013	-0.0001	-0.0014	4.0022	2.9054	1.8086	0.0014	1.0968
Resina 86N	0.0012	0.0002	-0.0008	2.6617	1.9167	1.1717	0.0010	0.7450
	98%							
Resina 9921W Eastman	0.0032	0.0014	-0.0004	0.6613	0.5606	0.4600	0.0018	0.1006
Resina 86N + 20ppm Sb	0.0029	0.0015	0.0001	0.5995	0.5228	0.4461	0.0014	0.0767
Resina 86N N1	0.0029	0.0015	0.0000	0.6496	0.5681	0.4867	0.0015	0.0815
Resina T-94	0.0006	-0.0002	-0.0010	2.4419	1.7786	1.1154	0.0008	0.6632
Resina 1101	0.0016	-0.0001	-0.0017	4.2492	2.9054	1.5617	0.0017	1.3438
Resina 86N	0.0015	0.0002	-0.0010	2.8295	1.9167	1.0039	0.0012	0.9128