



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE ULTRASONIDO EN NANOCOMPUESTOS DE  
POLIETILEN TEREFALATO-POLINAFTALATO DE ETILENO Y ARCILLAS.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A:**

**RICARDO PÉREZ CHÁVEZ**

**ASESOR DE TESIS:**

**DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS**



**MÉXICO, DF**

**2013**



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

\*ZARAGOZA\*

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/ 405/12

ASUNTO: Asignación de Jurado

Alumno (a): Pérez Chávez Ricardo

**PRESENTE**

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

<b>PRESIDENTE</b>	<b>DR. ROBERTO MENDOZA SERNA</b>
<b>VOCAL</b>	<b>DR. ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS*</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>I. Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>DR. FAUSTO CALDERAS GARCÍA</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>Q.F.B. ERIK ABEL DE LOS SANTOS MATA</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**  
México D.F. a 26 de noviembre de 2012

**JEFE DE CARRERA**

**DR. ROBERTO MENDOZA SERNA**



## **AGRADECIMIENTOS**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México por la grandiosa oportunidad de realizarme como profesionista y persona.**

**A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza por los conocimientos adquiridos y vivencias con profesores y amigos.**

**Al Instituto de Investigaciones en Materiales por abrirme las puertas para realizar el presente trabajo.**

**Al Dr. Antonio Sánchez Solís por compartir su amplia experiencia en la Ciencia e Ingeniería de Polímeros, por sus consejos, apoyo en todo momento y por impulsar la investigación en mi formación profesional.**

**Al conjunto de investigadores del Instituto de Investigaciones en Materiales, que hicieron posible con su labor y apoyo este trabajo.**

**Dr. Fausto Calderas, por las pruebas reológicas y brindarme sus conocimientos en mi formación académica.**

**I. Q. Gerardo Cedillo por su colaboración y aportación al presente trabajo en la caracterización de resonancia magnética nuclear.**

**Q. Miguel Ángel Canseco por la determinación de propiedades térmicas.**

**Dr. Omar Novelo Peralta por las sesiones en el microscopio electrónico.**

**A mis compañeros de laboratorio que con su apoyo y amistad hicieron maravillosa mi estancia en el Instituto.**

## DEDICATORIAS

***A mi padre David que con su amistad, esfuerzo, generosidad, perseverancia y constancia ha logrado transmitir y formar de mí, día a día, un hombre de éxito.***

***A mi madre Eulalia que con amor, creatividad, trabajo, entrega y ternura ha hecho de mí un hombre con principios.***

***Por ser un pilar fundamental en mi vida y por su incondicional apoyo, les dedico este trabajo que es fruto de su esfuerzo conjunto.***

***A mis hermanos David y Beatriz por tantos momentos a su lado, por su amistad y por tantas cosas que continuamente aprendo de ustedes.***

***A mis amigos y compañeros de la Facultad por tantas cosas que aprendí, compartí y viví a su lado.***

***Especialmente a Araceli, Diana Nelly, Consuelo, Diana, Elizabeth, Lizbeth, César, Javi, Arturo, Ernesto y Enrique por sus consejos, nobleza y humildad.***

***A todos los que sin duda formaron parte de mi formación. Mil gracias!!!***

NOMENCLATURA Y SIMBOLOS

RESUMEN

OBJETIVO.

1.1 INTRODUCCIÓN .....	10
1.2 ANTECEDENTES .....	12
1.3 GENERALIDADES .....	14
1.3.1 POLIÉSTERES.....	14
1.3.2 PET.....	14
1.3.3 PEN .....	17
1.3.4 PET/PEN .....	18
1.3.5 TRANSESTERIFICACIÓN .....	19
1.3.6 NANOCOMPUESTOS .....	22
1.3.6.1 BENTONITA MODIFICADA CON L-LISINA .....	22
1.3.7 ULTRASONIDO.....	23
1.3.8 PROCESAMIENTO .....	23
1.3.8.1 SECADO.....	23
1.3.8.2 INYECCIÓN .....	24
1.3.8.3 EXTRUSIÓN .....	24
1.3.9 CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE POLÍMEROS.....	25
1.3.9.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	25
1.3.9.2 ANÁLISIS TÉRMICO .....	30
1.3.9.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	30
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	32
2.1. MATERIALES .....	33
2.2 EQUIPO .....	33
2.3 PREPARACIÓN DE LA NANOARCILLA.....	34
2.4 PROCESAMIENTO.....	35
2.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	37
2.6. ANÁLISIS TERMICO .....	37
2.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO	37

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	40
3.1. TRANSESTERIFICACIÓN.....	40
3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO .....	48
3.3. MORFOLOGÍA.....	50
4. CONCLUSIONES.....	56

TRABAJO FUTURO

ANEXO 1

ANEXO 2

BIBLIOGRAFÍA

## NOMENCLATURA Y SÍMBOLOS

PET	polietilén tereftalato
PEN	polietilén naftalato
NDC	naftaleno dicarboxilato
EG	etilenglicol
DMT	dimetil tereftalato
MMT	montmorillonita
HDPE	polietileno de alta densidad
PS	poliestireno
<sup>1</sup> H-NMR	resonancia magnética nuclear
DSC	calorimetría diferencial de barrido
DTA	análisis térmico diferencial
TMA	análisis termomecánico
SEM	microscopía electrónica de barrido
FE-SEM	microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
TEM	microscopía electrónica de transmisión
TFA	ácido trifluoroacético
CHCl <sub>3</sub>	cloroformo
phr	partes por cien de resina
kHz	kilohertzio
ppm	partes por millón, unidades que expresan desplazamiento químico del campo magnético total aplicado
NEN	naftalato-etileno-naftalato

TEN	tereftalato-etileno-tereftalato
TET	tereftalato-etileno-tereftalato
$P_{NT}$	probabilidad de que la unidad etileno-naftalato reaccione con una etileno-tereftalato
$P_{TN}$	probabilidad de que la unidad etileno-tereftalato reaccione con una etileno-naftalato
$I_{TEN}$	integral para las unidades de etileno en una secuencia TEN
$I_{NET}$	integral para las unidades de etileno en una secuencia NET
$I_{TET}$	integral para las unidades de etileno en una secuencia TET
B	grado de aleatoriedad
$L_{NT}$	longitud del bloque de PEN
$L_{TN}$	longitud de bloque de PET

### RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló una nueva mezcla a partir de PET/PEN con una composición constante (90/10) y nanoarcilla de bentonita modificada con l-lisina, en un extrusor monohusillo adaptado con un cabezal-mezclador provisto de elementos ultrasónicos.

Se evaluaron diferentes frecuencias en el extrusor para conocer cómo afecta el ultrasonido a las propiedades de la mezcla, principalmente las propiedades mecánicas y la reacción de transesterificación, la cual se lleva a cabo en los poliésteres inmiscibles PET/PEN. Al favorecerse la reacción de transesterificación aumenta el porcentaje de la formación de un copolímero que hace compatibles los polímeros.

También se estudió, las propiedades de la nueva mezcla con la adición de 2 phr de bentonita-l-lisina. La bentonita se modificó con l-lisina en un proceso de mezclado para hacerla compatible con la matriz polimérica. Las principales ventajas de usar la nanoarcilla es la mejora en las propiedades mecánicas y térmicas, pero en esta mezcla se observó los efectos que tiene en la reacción de transesterificación.

Para conocer las propiedades de la nueva mezcla se caracterizaron por resonancia magnética nuclear, calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

Por resonancia magnética nuclear se determinó el porcentaje de transesterificación y el comportamiento del copolímero ya que inicialmente se da en bloques y al aumentar la transesterificación tiende a estar al azar. Por calorimetría diferencial de barrido se determinó la temperatura de fusión y transición vítrea, de cada muestra. Finalmente a través de microscopía de determinó la morfología y la dispersión de la nanoarcilla.

### **OBJETIVO.**

Producir un nanocompuesto de PET-PEN y arcilla.

### **OBJETIVOS PARTICULARES.**

- Obtener un material que cumpla los requisitos para la industria de envases y embalajes, con costos competitivos y propiedades térmicas mejoradas.
- Determinar el grado de transesterificación por medio de resonancia magnética nuclear protónica.
- Determinar el efecto de la frecuencia de ultrasonido en la aleatoriedad del copolímero PET-PEN.
- Determinar el efecto de la frecuencia de ultrasonido en la reacción de transesterificación de la mezcla PET-PEN.
- Determinar el efecto de la incorporación de arcilla en la aleatoriedad del copolímero PET-PEN.
- Determinar el efecto de la incorporación de arcilla en la reacción de transesterificación de la mezcla PET-PEN.
- Evaluar el comportamiento de la mezcla fundida en el proceso de extrusión-cabezal-ultrasonido.

### **HIPÓTESIS.**

El uso de un cabezal que genera flujos extensionales en el polímero fundido, asistido con elementos piezoeléctricos que producen ondas ultrasónicas, permitirá un contacto más íntimo entre las moléculas de los polímeros PET y PEN. Por lo anterior, el grado de esterificación será mayor y el tiempo de residencia en el extrusor disminuirá, generando un ahorro en cuanto a costos de energía. Además, el uso de este aditamento producirá una mejor distribución y dispersión de las nanopartículas de arcilla en la matriz polimérica, con lo que se mejorarán las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera a los gases.

## 1.1 INTRODUCCIÓN

Los poliésteres han sido materiales de investigación debido a sus propiedades. El PET es un material termoplástico con buenas propiedades mecánicas, barrera de gases y transparencia; por lo que es un plástico que se utiliza para la fabricación de envases para bebidas carbonatadas, agua, alimentos, etc.

Esta mezcla es inmisible, pero puede llevarse a cabo una reacción de transesterificación en la cual se forman copolímeros, aleatorios y al azar, que actúan como compatibilizador.

La cinética de la reacción de transesterificación ha sido estudiada por varios autores. El mecanismo de esta reacción incluye el intercambio de ésteres descrito como una reacción reversible de segundo orden.

Se ha observado una mejora en la reacción de transesterificación cuando el proceso de extrusión se acompaña con ultrasonido; esto mejora la formación del copolímero debido a la escisión de enlaces y su recombinación.

Jiang et al.,<sup>1</sup> observaron el comportamiento de dos polímeros inmiscibles, 6-poliamida y polietileno, asistido por irradiación ultrasónica de alta intensidad. En el ultrasonido hay escisión de enlaces en la cadena principal, lo cual beneficia la formación de un copolímero "in situ", el cual actúa como compatibilizador en la mezcla. Aunque un exceso en la irradiación ultrasónica puede conducir a la degradación del polímero. De esto se llegó a la conclusión que el aumento o disminución en los parámetros viscoelásticos lineales, propiedades reológicas, depende conjuntamente de la degradación y la compatibilización.

Se forman macroradicales por la escisión de las cadenas de polímero bajo el efecto de ultrasonido, inician la polimerización de monómeros y los diferentes macroradicales pueden recombinarse para formar copolímeros de bloque.

Chen et al.,<sup>2</sup> estudiaron la mezcla de polietileno de alta densidad (HDPE) / poliestireno (PS) con los efectos de las oscilaciones ultrasónicas. Los resultados muestran que la presión en la boquilla del extrusor y la viscosidad aparente de la mezcla se reducen notablemente. Además observaron una mejora en las propiedades mecánicas y mejor dispersión de las partículas.

Isayev et al.,<sup>3</sup> prepararon muestras de caucho con otros plásticos asistidas por ultrasonido durante la extrusión, la viscosidad de la mezcla se redujo debido a la ruptura de las cadenas principales, se presentaron mejoras en las propiedades

mecánicas, en la interacción molecular (lo cual da lugar a nuevos enlaces) y hay una aumento en el peso molecular lo cual es un indicador de la formación de copolímeros.

De acuerdo a recientes investigaciones, los nanocompuestos son materiales nuevos con auge en el campo de la investigación, su dimensión (al menos una de sus fases) es de 1-100 nm. Con la adición de una pequeña concentración de estos nanomateriales, revela significativas mejoras en las propiedades de los polímeros.

Vassiliou et al.,<sup>4</sup> experimentaron el comportamiento de PET con arcillas, montmorillonita orgánicamente modificada con trifenilfosfina y nanopartículas de silica. El uso de estas nanopartículas afecta directamente al peso molecular de PET y mejora la resistencia a la tensión. De estos dos nanocompuestos se encontraron que el OMMT tuvo mejores propiedades térmicas.

En el presente estudio se llevó a cabo la extrusión asistida con ultrasonido de PET/PEN, a la mezcla se le adiciono nanoarcilla modificada con l-lisina. En el proceso se varió la frecuencia del ultrasonido de 10-60 kHz. Las diferentes muestras se sometieron a pruebas de RMN para ver el porcentaje de transesterificación; así como pruebas térmicas y de morfología.

### 1.2 ANTECEDENTES

La continua necesidad de mejorar las propiedades del PET para la industria ha llevado al desarrollo de nuevos procesos. En los últimos años los investigadores han tomado interés por la mejora en las propiedades que ofrece el PET en mezcla con PEN, además del uso de nanoarcillas.

La compatibilidad en mezclas de poliésteres (PET/PEN) se logra mediante la formación de copolímeros como resultado de reacciones de intercambio molecular entre el PET y PEN. Manero et al.,<sup>5</sup> estudiaron la cinética de transesterificación a partir de mezclas de PET/PEN procesadas en un extrusor doble husillo, en base a simulaciones anteriores confirmaron los resultados obtenidos, con una reacción de segundo orden reversible donde la constante de equilibrio corresponde a una constante de velocidad directa cuatro veces mayor a la inversa.

Jun et al.,<sup>6</sup> estudiaron la transesterificación y la relación entre la secuencia de distribución de copoliésteres aleatorios y de bloque de PET/PEN, observaron que la longitud de bloque disminuye y el grado de transesterificación aumenta con una mezcla de composición similar.

Tharmapuram y Jabarin<sup>7</sup>, demostraron que la cinética de la reacción se puede usar para predecir y controlar el grado de transesterificación entre el PET y el PEN a través de un extrusor doble husillo.

Los nanocompuestos han sido de gran interés por investigadores e industria debido a las mejoras en las propiedades físicas y mecánicas, a cargas de nanopartículas muy bajas. Estos nuevos materiales se pueden conseguir por medio de procesos in situ, como la polimerización de monómeros en presencia de nanopartículas orgánicamente modificadas o por extrusión.

Las arcillas para producir nanocompuestos, generalmente son modificadas para inducir afinidad con la matriz del polímero.

Recientemente se ha buscado mejorar las propiedades del PET por la adición de nanocompuestos. Yin et al.,<sup>8</sup> observaron una mejora en las propiedades térmicas de PET con MMT modificada en  $TiO_2/SiO_2$  sol.

Aunque el ultrasonido es un campo en el cual se están logrando significativos avances, pocos son los estudios que se tienen de la mezcla de PET/PEN. Gunes et al.,<sup>9</sup> observaron una mejora en la reacción de transesterificación en una mezcla de PET/PEN (50/50) con extrusión asistida por

ultrasonido, lo que indica que se produjo más copolimerización debido al aumento de cadenas terminadas en carboxilo e hidroxilo.

## 1.3 GENERALIDADES

### 1.3.1 POLIÉSTERES <sup>[10]</sup>

Los poliésteres son polímeros con el grupo funcional éster en su estructura molecular, los poliésteres pueden ser termoplásticos o termofijos, donde los primeros son materiales que poseen estabilidad a temperatura ambiente, a temperaturas superiores son líquidos viscosos donde el cambio puede ser reversible y los termofijos son materiales rígidos con estructura molecular compleja parecida a una red, no se funden fácilmente y por lo tanto resisten altas temperaturas.

Los poliésteres termoplásticos son plásticos con propiedades específicas de acuerdo a los diferentes grados, en función del peso molecular y la cristalinidad, para fabricar fibras, películas, láminas, envases, etc. Sin duda el principal mercado de los poliésteres termoplásticos es la industria de embalaje donde se ha desplazado a otros materiales, las principales características de los envases se dan en el procesamiento, donde se orientan largas cadenas moleculares logrando las características de resistencia mecánica y transparencia.

Los poliésteres termoplásticos son el resultado de una reacción de policondensación entre un ácido dicarboxílico y glicoles. Los poliésteres obtenidos por policondensación reaccionan en estado fundido con el agua en una reacción que se conoce como hidrólisis, por esta razón es importante una deshumidificación antes de procesarlo. La reacción de hidrólisis genera acetaldehído el cual puede afectar el envasado ya que a temperaturas mayores de 21°C produce un olor característico a frutas. Por este motivo las cantidades de este subproducto deben de reducirse al mínimo en la producción y procesamiento.

### 1.3.2 PET <sup>[10, 11, 12]</sup>

El polietilén tereftalato (PET) surgió en la segunda guerra mundial en investigaciones del químico norteamericano Carothers. Pero fue hasta la década de los 70 donde el envase de PET, por sus características de resistencia ligereza y transparencia, se uso para envasar bebidas carbonatadas.

Desde entonces el mercado de envasado se ha expandido rápidamente a más productos, principalmente industria alimenticia y agua purificada. Sin embargo, sus propiedades térmicas son limitadas por lo que actualmente se busca modificar sus características estructurales del polímero y de esta manera hacer uso en envases para llenado en caliente.

## 1. GENERALIDADES

El PET es un plástico que se caracteriza por sus propiedades de resistencia, eléctricas, tenacidad y pureza. Cuando se orienta presenta excelentes propiedades mecánicas, transparencia, barrera de gases y temperatura máxima de servicio de 75°C. Es utilizado para fabricar envases para diversos productos como bebidas carbonatadas, aceites, aguas, licores, conservas alimenticias, detergentes, fertilizantes, productos en polvo, productos químicos, productos farmacéuticos, sólidos y líquidos en general.

Para la producción de PET se utiliza ácido tereftálico o dimetil tereftalato y etilén glicol, aunque cabe señalar que el ácido tereftálico se somete a una transesterificación con metanol para obtener dimetil tereftalato, como se muestra en la Figura 1.1.

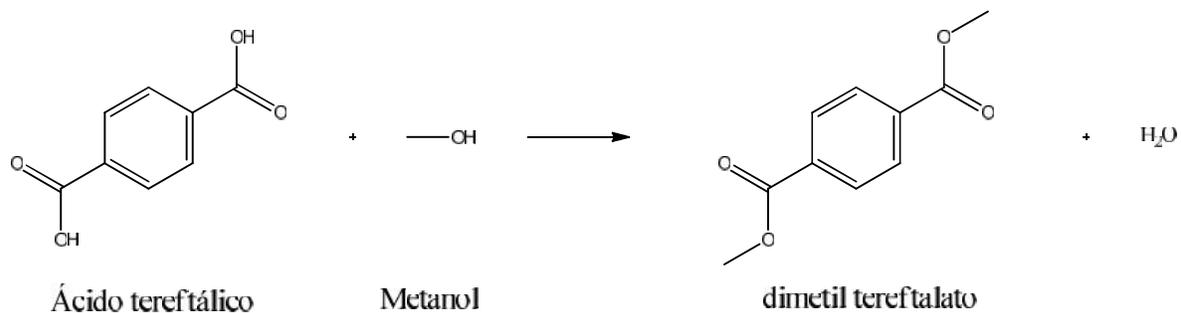


Figura 1.1. Transesterificación del ácido tereftálico

En la Figura 1.2 a y 1.2 b se muestra la secuencia para la obtención del PET: El éster (dimetil tereftalato) y el alcohol (etilenglicol) llevan a cabo una reacción que se conoce como transesterificación. El grupo metoxi se intercambia con el grupo hidroxietoxi formando metanol, al ocurrir este intercambio en ambos lados del dimetil tereftalato se forma el dihidroxietil tereftalato. Posteriormente a condiciones de vacío y en presencia de catalizador se produce el polímero final.

# 1. GENERALIDADES

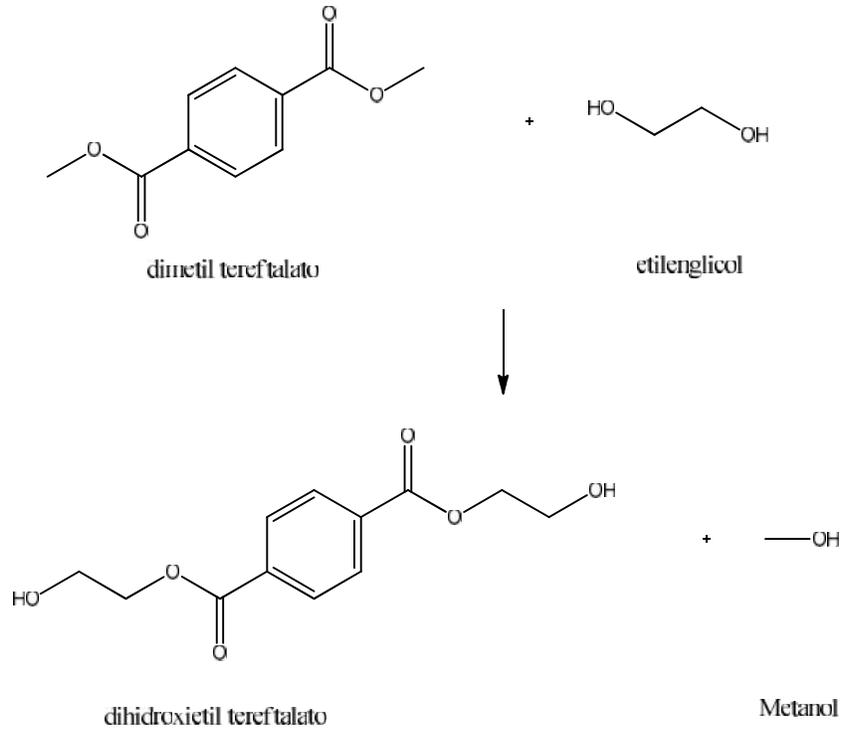


Figura 1.2 a. Reacción de transesterificación entre dimetil tereftalato y etilenglicol.

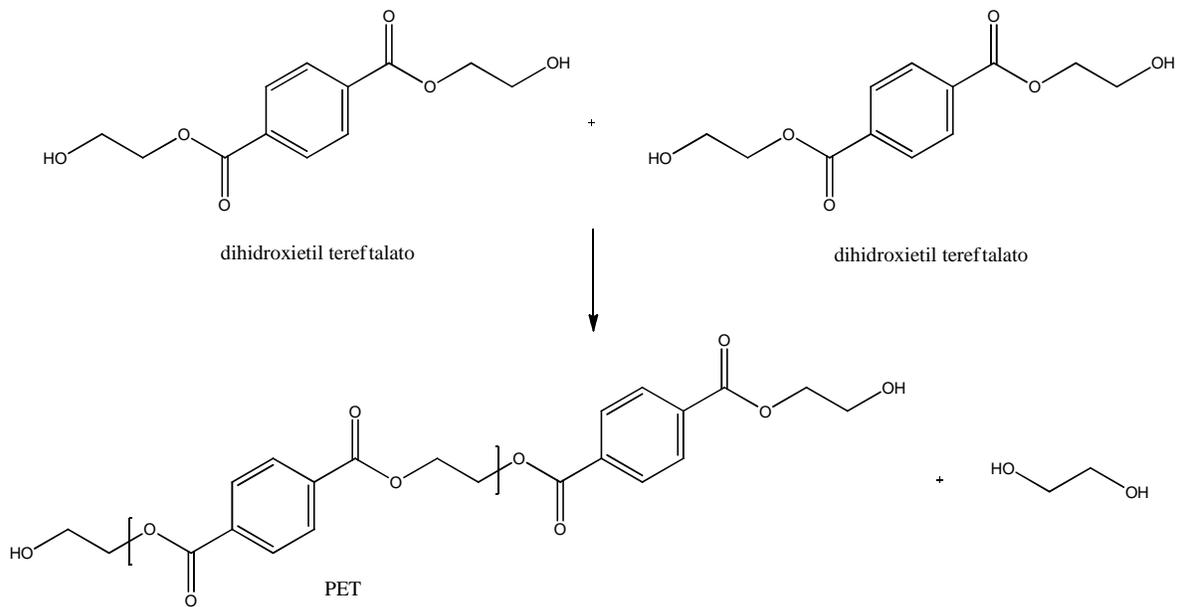


Figura 1.2 b. Polimerización del PET.

## 1.3.3 PEN <sup>[10, 13, 14]</sup>

El progreso de nuevas materias primas como la desarrollada por la empresa Amoco en 1994, denominada naftaleno dicarboxilato (NDC) ha dado origen a un nuevo poliéster denominado PEN (polietilén naftalato), el cual es superior en propiedades de barrera, resistencia térmica y mecánica que el PET, abriendo posibilidades en el envasado en caliente.

El mercado meta de este plástico es la industria de envases, sustituyendo al vidrio y aluminio, principalmente para envases de cerveza, bebidas carbonatadas, así como otros alimentos o bebidas que requieran envasado en caliente como comida para bebe, jugos y mermeladas. Sin embargo, el desarrollo de este plástico se ve frenado por los altos costos de la materia prima, aunque en los últimos años se ha buscado una mezcla de PET/PEN, la cual se produzca a bajos costos y tenga propiedades superiores al PET puro.

La producción de PEN es a partir de etilenglicol (EG) y dimetil-2,6-naftaleno dicarboxilato (NDC). El NDC se produce por la reacción de metanol con ácido 2,6 naftaleno dicarboxílico como se muestra en la Figura 1.3, que a su vez se obtiene del orto-xileno o del 2-metil naftaleno.

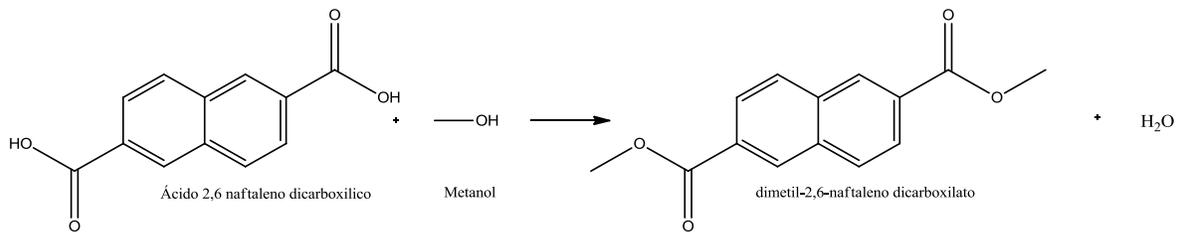


Figura 1.3. Producción de NDC

En la Figura 1.4 se muestra la reacción para la obtención de PEN.

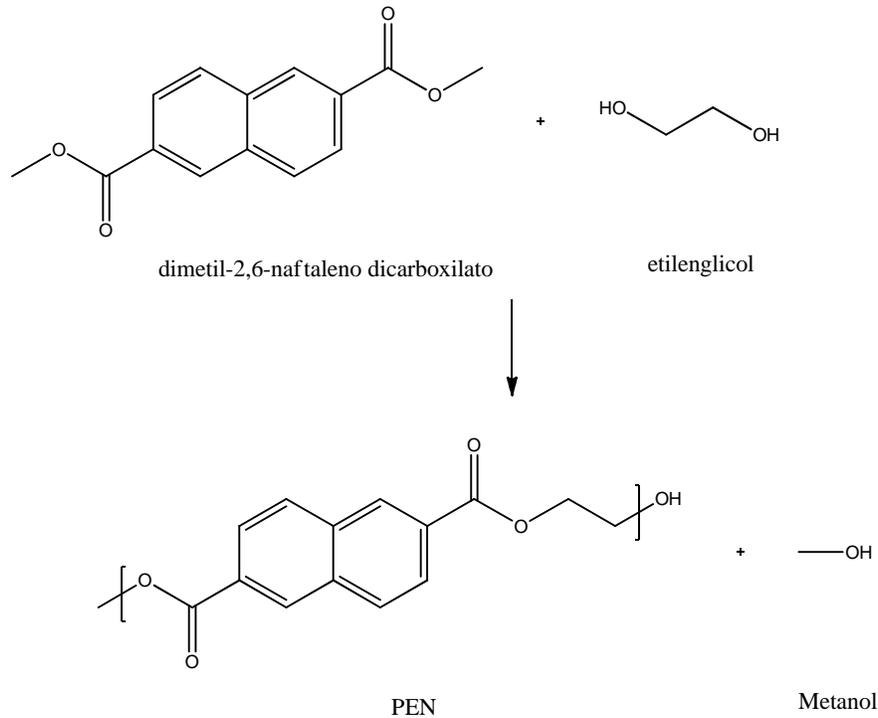


Figura 1.4. Obtención de PEN a partir de NDC y etilenglicol.

Como se observa el DMT Y NDC sólo cambia su estructura por el doble anillo bencénico del NDC. Este doble anillo es el responsable de sus excelentes propiedades como: alta resistencia a la tensión estabilidad dimensional, resistencia química y a la hidrólisis, buenas propiedades de barrera, transparencia y resistencia a los rayos ultravioleta.

### 1.3.4 PET/PEN [6, 7, 9, 10, 15-20]

Se han encontrado mejores propiedades en los polímeros con el desarrollo de mezclas con dos o más homopolímeros. Sin embargo, la mayoría de los polímeros son inmiscibles con otros, por lo que diferentes técnicas surgen para compatibilizarlos.

El uso de mezclas comerciales con poliésteres se está llevando a cabo en la industria. Las mezclas de tereftalato de polietileno y 2,6-naftaleno-dicarboxilato de polietileno (PET/PEN) han mostrado propiedades de interés comercial en la industria de llenado en caliente, principalmente por las propiedades térmicas, mecánicas y de barrera. Esta mejora en las propiedades se debe a las cantidades de PEN en la mezcla.

A continuación se muestra un cuadro comparativo de las propiedades PET y PEN.

<b>PROPIEDADES</b>	<b>PET</b>	<b>PEN</b>
Modulo MPa	1200	1800
T <sub>g</sub> (°C)	78	124
Resistencia térmica (°C)	120	160
Barrera al oxígeno (difusividad)	6.1	1.6
Resistencia a la hidrólisis (hr)	50	200
Resistencia a la radiación	2	11
Encogimiento % @ 150°C	1.5	0.9
Resistencia a la tensión MPa	45	60

*Fuente: Enciclopedia de la industria del plástico, Instituto Mexicano del Plástico, 2000, México.*

Con niveles de 10-40 % de PEN en mezclas de PET/PEN, hay un incremento en las propiedades de resistencia térmica y barrera, abriendo oportunidades en el mercado de envases, desplazando al vidrio, como la cerveza y alimentos como mermeladas, mieles, mayonesa y alimentos para bebé. Al fundir la mezcla PET/PEN los grupos funcionales reaccionan entre sí a través de una reacción de transesterificación. Las propiedades de la mezcla son controladas por la cinética de estas reacciones, se han encontrado muchos factores que influyen en la cinética de la reacción de transesterificación como la temperatura, tiempo de residencia, el sistema catalítico, composición inicial de la mezcla, la relación de la viscosidad de los dos homopolímeros y la limitación de grupo hidroxilo en las terminales de PET y PEN.

La reacción entre PET /PEN crea copolímeros de bloque que actúan como un compatibilizador entre las fases del PET-PEN, esto mejora la miscibilidad de las mezclas. Un cierto nivel de copolimerización es necesario para evitar la separación de fases entre estas mezclas. Las mezclas y copolímeros de PET/PEN son de interés comercial debido a sus propiedades térmicas, mecánicas y de barrera.

### **1.3.5 TRANSESTERIFICACIÓN** [5, 7, 9, 21]

Hay tres tipos de reacciones de intercambio que pueden ocurrir en poliésteres que tienen cadenas terminadas por grupos carboxilo o hidroxilo. Estas reacciones incluyen alcoholisis, acidólisis y el intercambio de éster mejor conocido como transesterificación.

# 1. GENERALIDADES

La transesterificación es el intercambio del grupo alcoxi de un éster por otro alcohol, como se muestra en la Figura 1.5. La reacción de transesterificación se lleva alrededor de la temperatura de fusión.

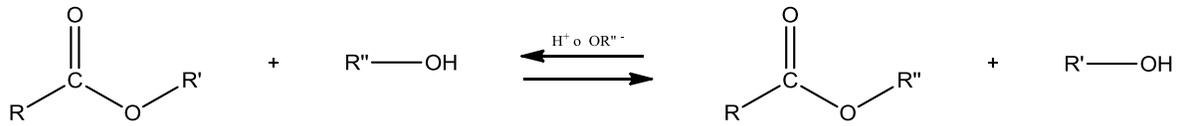


Figura 1.5. Reacción de transesterificación.

Como ya se ha mencionado una reacción de transesterificación ocurre cuando se mezclan PET y PEN cerca o por arriba del punto de fusión. Al ocurrir esta reacción se forma un copolímero en bloques que actúa como compatibilizador, mientras la reacción avanza el copolímero que se forma se estructura al azar. La transesterificación también afecta el comportamiento de cristalización y la claridad de la mezcla.

En la Figura 1.6, se muestra la reacción de los dos homopolímeros y la estructura del copolímero formado.

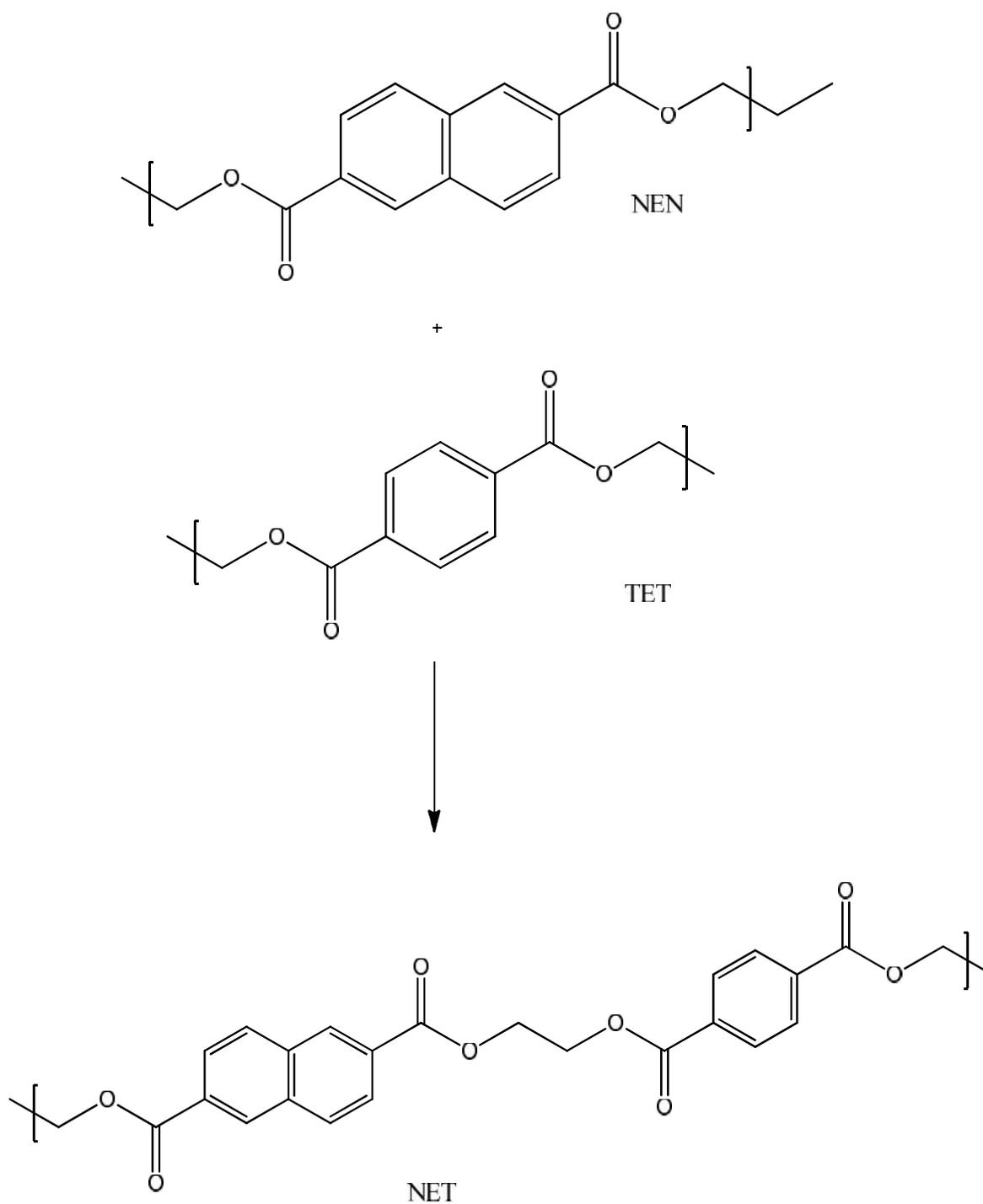


Figura 1.6 Formación del copolímero entre PET y PEN.

## 1.3.6 NANOCOMPUESTOS [4, 8, 22-24, 25-29]

En la actualidad los nanocompuestos con polímeros han tenido auge en el campo de la investigación para el desarrollo de nuevos materiales con mejores propiedades físicas, mecánicas y térmicas, además de su bajo costo y fácil disponibilidad.

La presencia de nanopartículas en el polímero aumenta el módulo elástico, estabilidad térmica, permeabilidad a los gases y disminución en la inflamabilidad, esto dependerá de la naturaleza química de las nanoarcillas y sus interacciones con los polímeros. Chen et al.,<sup>24</sup> mostraron que el nanoconfinamiento de las partículas de arcilla en las cadenas de poliestireno intensifica la interacción intermolecular.

La arcilla más comúnmente usada en la síntesis de nanocompuestos de polímeros es la montmorillonita (MMT), constituyente principal de la bentonita. En estudios recientes ha demostrado tener estabilidad térmica en la mezcla con polímeros.

Recientemente se ha buscado mejorar las propiedades del PET mediante la adición de nanocompuestos de silicato, entre ellos la MMT. A través de los nanocompuestos se ofrece un mayor rendimiento cuando se añaden cargas pequeñas en porcentaje peso; sin embargo es difícil su dispersión.

En la estructura en capas de MMT existen grandes fuerzas de atracción iónica, lo cual hace que las estructuras sean difíciles de romper y dispersar homogéneamente en polímeros orgánicos. Por lo tanto es esencial modificar la MMT, el uso de compuestos orgánicos mejora la compatibilidad entre el polímero y la arcilla.

### 1.3.6.1 BENTONITA MODIFICADA CON L-LISINA

La bentonita es una roca compuesta de minerales, principalmente por silicatos de aluminio. La bentonita también llamada arcilla activada por su afinidad en ciertas reacciones químicas causada por cargas negativas entre capas.

Se conforma de dos láminas tetraédricas de sílice superpuestas a una capa octaédrica de alúmina, la capa intermedia es negativa debido a la sustitución de magnesio (II) y a veces hierro (II) por el aluminio (III) esta capa tiene capacidad de intercambio catiónico debido a su naturaleza estructural. Mientras que en los bordes tiene protones de adsorción/desorción (grupos aluminol y silanol).<sup>[30]</sup>

La L-lisina es un aminoácido que tiene dos grupos amino y un carboxilo, se produce por fermentación en un proceso biotecnológico, aunque también se obtiene de fermentación de materia de origen agrícola, como el jarabe de caña de azúcar. <sup>[31]</sup>

La adsorción de la lisina en la arcilla se da principalmente por interacción electrostática entre la carga negativa de la arcilla y la carga positiva de la lisina. En recientes estudios se ha observado por espectroscopía de infrarrojo, que la lisina toma una orientación vertical, con el grupo amino lateral hacia la superficie.

### 1.3.7 ULTRASONIDO

El procesamiento de polímeros es uno de los campos más importantes en la industria del plástico ya que las necesidades de materiales poliméricos van en aumento. Esto nos lleva a la creación de nuevas tecnologías para los diferentes procesos y a la optimización de los ya existentes.

La extrusión es una de las operaciones principales en el procesamiento de polímeros, esta operación es determinante en la productividad y la calidad del producto. Sin embargo, la resistencia al flujo a lo largo del extrusor es un impedimento, por lo que el desarrollo de nuevos métodos como la aplicación de ultrasonido se está llevando a cabo para reducir esta resistencia y la viscosidad del polímero para hacer más eficiente el proceso.

En la última década se ha puesto interés en los beneficios de la extrusión asistida por ultrasonido en diferentes mezclas de polímeros <sup>[1, 3, 9, 32-42]</sup>. Los principales efectos químicos del ultrasonido en solución se deben a la cavitación. En el fenómeno de cavitación hay un crecimiento y un posterior colapso de burbujas que se forman, liberando ondas de choque de hasta 5000 K y 1000 bar de presión.

### 1.3.8 PROCESAMIENTO <sup>[10]</sup>

#### 1.3.8.1 SECADO

El secado es esencial en los poliésteres para el proceso final. En el almacenaje absorbe hasta 0.6 % en peso de humedad y en empaques cerrados el 0.2% por lo que se recomienda el secado, ya que para la fabricación de un buen producto de PET se requiere una humedad menor al 0.003% y para el PEN de 0.005% antes de inyectar el material. La razón del secado, es que el agua, a la temperatura de fusión causa la degradación hidrolítica del polímero.

La reacción de hidrólisis en el poliéster genera una disminución de la viscosidad intrínseca, lo que significa una pérdida en el peso molecular. El rompimiento de las cadenas disminuye las propiedades del producto final.

El secado necesita periodos largos ya que la humedad, en el caso del PET, no solo se localiza en la superficie, sino que se transporta al interior del gránulo por difusión.

### 1.3.8.2 INYECCIÓN

Es un proceso de transformación intermitente para moldear plásticos, consiste en alimentar la materia prima en forma de gránulos al interior de un depósito o tolva, encargada de transportar el material a una cámara calefactora, donde se funde el material y conduce a la cavidad de un molde cerrado bajo presión, hasta que transcurrido un tiempo de enfriamiento se retira el producto final.

Por el proceso de inyección se obtienen las preformas que son la base para el moldeo de envases de poliéster. Se moldean con geometría, tamaño, peso y espesor de acuerdo al diseño del envase. La preforma debe de tener claridad y niveles aceptables de acetaldehído. El moldeo de las preformas consiste en la inyección del polímero fundido en la cavidad del molde. Una vez llena la cavidad se enfría rápidamente para obtener una pieza con excelente transparencia, libre de deformaciones, para obtener botellas de calidad.

El proceso generalizado para inyectar preformas es el siguiente:

- Secado del granulado, contenido de humedad menor de 40 ppm.
- Fusión del polímero en un equipo de inyección, con un husillo especial para PET, PEN, copolímeros o mezclas. Un husillo convencional L/D=20:1 y una relación de compresión de 3:1 puede ser útil.
- Inyección del material en las cavidades del molde.
- Enfriado rápido del material en el molde, para asegurar la transparencia del producto.
- Apertura del molde y expulsión de la preforma.

### 1.3.8.3 EXTRUSIÓN

La extrusión se clasifica como un proceso continuo. Durante la transformación los gránulos de plástico, son fundidos por la acción de

temperaturas que provienen normalmente de resistencias eléctricas y por la fricción de un elemento giratorio llamado husillo instalado dentro de un cilindro metálico. En el estado de fusión el polímero es forzado a salir bajo presión a través de un dado que le proporciona una forma definida, para después ser enfriado.

La mayor parte de los productos obtenidos por extrusión requieren procesos posteriores con el fin de adecuar el artículo, como tubos, bolsa, láminas, entre otros. En cada uno de los procesos existen variables específicas a controlar para obtener la calidad del producto deseada. Las variables son:

- Temperatura
- Resistencias eléctricas
- Plástico fundido
- Velocidad de giro del husillo
- Presión generada por el plástico o fundido

La temperatura que genera el equipo tiene dos fuentes: los calentadores resistivos y el esfuerzo mecánico. Este esfuerzo de la fricción del plástico y las paredes del husillo y del cañón genera aproximadamente el 40% del calor total y en ciertos casos más (disipación viscosa).

Hay diferentes configuraciones en las extrusoras, aunque un extrusor monohusillo puede producir un compuesto; es más eficiente y eficaz un extrusor doble husillo, pues tiene la capacidad de incorporar mejor los aditivos. El doble husillo es análogo al monohusillo, la diferencia se localiza en el cañón o barril, que aloja en su interior dos tornillos en vez de uno.

## **1.3.9 CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE POLÍMEROS <sup>[43-45]</sup>**

### **1.3.9.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

La resonancia magnética nuclear es una técnica para determinar la estructura molecular. Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiaciones electromagnéticas en la región de radiofrecuencias, como el protón del núcleo de hidrógeno ordinario. Por lo que cuando un compuesto con hidrógenos es sometido a cierto valor de intensidad de campo, la energía necesaria para invertir el protón coincide con la radiación, se produce una absorción y se observa una señal. Este espectro, es un espectro de resonancia magnética nuclear <sup>11</sup>.

Sin embargo, la frecuencia que absorbe cada protón depende del campo magnético que el protón percibe, y esta intensidad de campo efectiva no es la misma que la aplicada. La intensidad efectiva depende del ambiente del protón, por lo que cada conjunto de protones requerirá de una intensidad de campo aplicada ligeramente diferente para producir la misma cantidad de campo efectiva.

De forma más general los protones absorben la misma intensidad de campo efectiva a diferentes intensidades aplicadas, esta intensidad se utiliza para realizar el diagrama de absorción.

La técnica de resonancia magnética nuclear protónica aplicada a polímeros, se utiliza para identificar y analizar monómeros, polímeros, copolímeros y productos de reacción.

En la Figura 1.7 se muestra la estructura de los grupos etileno, TET (tereftalato-etileno-tereftalato), NEN (naftalato-etileno-naftalato) y TEN (tereftalato-etileno-naftalato). Además, en la Figura 1.8 se muestra el espectro a las diferentes intensidades a las que se observan las unidades de grupos etileno.

## 1. GENERALIDADES

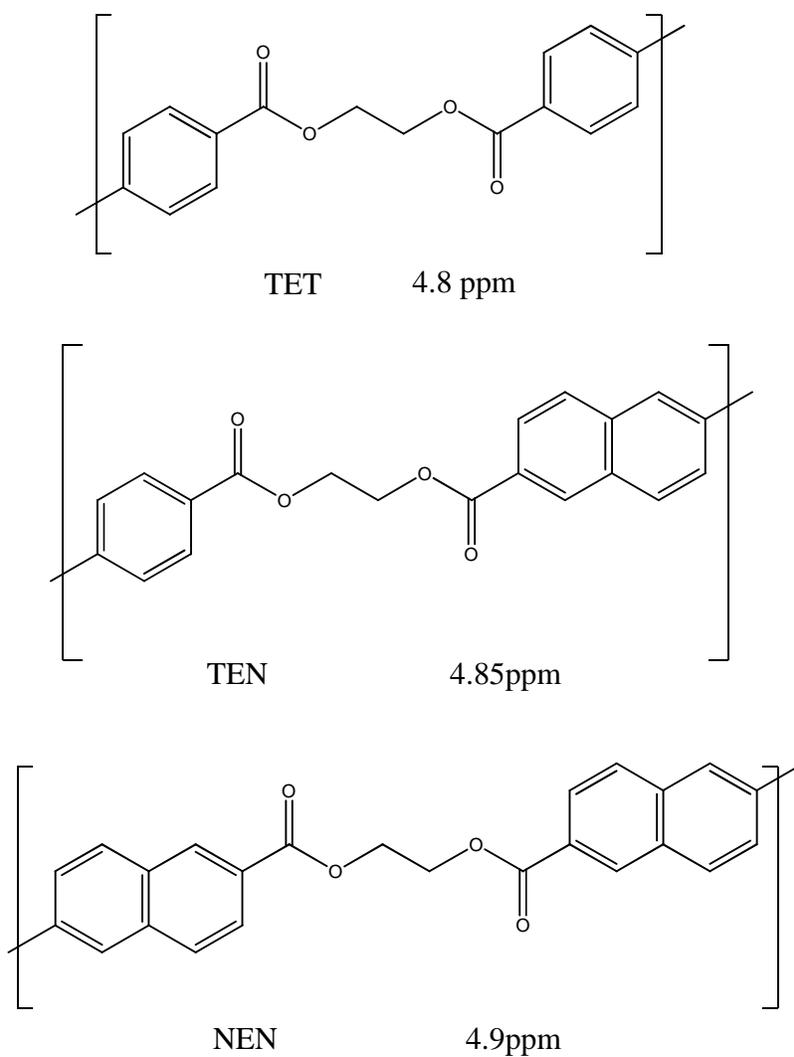


Figura 1.7 Estructura de PET, PEN y copolímero donde se observan los protones alifáticos y la intensidad a la cual se observan en un espectro de  $^1\text{H-NMR}$ .

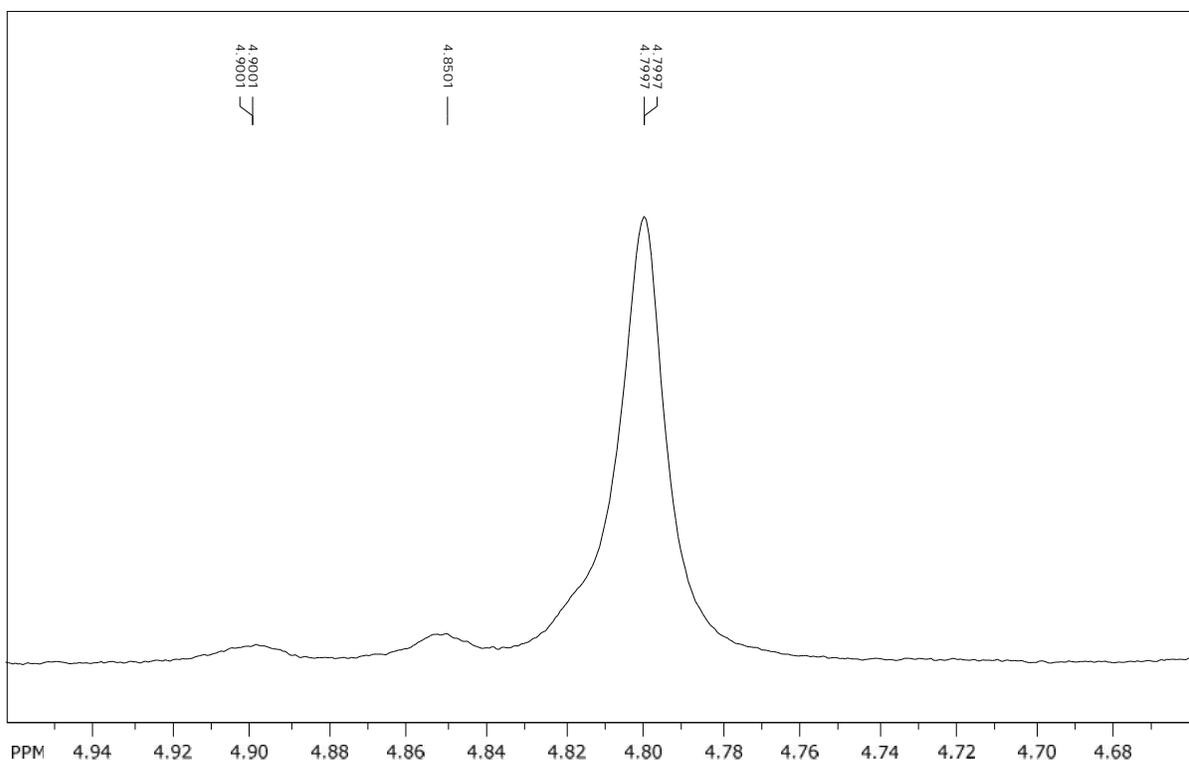


Figura 1.8 Espectro de NMR, donde se observan las intensidades en las cuales se observan los protones alifáticos de PET, PEN y copolímero.

Como ya se había mencionado, en la mezcla PET/PEN por medio de una reacción de transesterificación se forma un copolímero el cual actúa como compatibilizador. Por medio de  $^1\text{H-NMR}$  se puede determinar la cantidad de copolímero que se forma por medio del espectro correspondiente a los protones alifáticos, a través de los siguientes cálculos:

$$\% \text{ transesterificacion} = \frac{I_{TEN}}{I_{TET} + I_{NEN} + I_{TEN}}$$

donde  $I_{TET}$  es la integral para las unidades de etileno en una secuencia TET,  $I_{NEN}$  es la integral para las unidades etileno en una secuencia NEN, e  $I_{NET}$  es la integral para las unidades de etileno en una secuencia NET.

Además:

$$P_{NT} = \frac{\frac{I_{TEN}}{2}}{\frac{I_{TEN}}{2} + I_{NEN}}$$

$P_{NT}$  es la probabilidad de que la unidad etileno-naftaleno (EN) reaccione con una etileno-tereftalato (ET) en la cadena de PEN.

$$P_{TN} = \frac{\frac{I_{TEN}}{2}}{\frac{I_{TEN}}{2} + I_{TET}}$$

$P_{TN}$  es la probabilidad que la unidad de ET reaccione con una de EN en la cadena de PET.

$$B = P_{NT} + P_{TN}$$

B es el grado de aleatoriedad y describe el grado de copolimerización y su naturaleza:

1. Cuando  $B=1$  se forma un copolímero al azar.
2. Cuando  $B<1$  se forma un copolímero en bloques de diferentes longitudes.
3. Cuando  $B=0$ , no hay copolímero presente.
4. Cuando  $B>1$ , hay una disminución en las longitudes de secuencia y conduce a la formación de copolímeros alternantes.
5. Cuando  $B=2$  se forma un copolímero de unidades alternas de naftalato y tereftalato.

$$L_{NT} = \frac{1}{P_{NT}}$$

$$L_{TN} = \frac{1}{P_{TN}}$$

$L_{NT}$  es la longitud del bloque de PEN y  $L_{TN}$  es la longitud del bloque de PET.

$$\text{Avance de la reacción} = \frac{\frac{I_{TEN}}{2}}{\frac{I_{TEN}}{2} + I_{\text{pico mayor}}}$$

El avance de la reacción significa la relación de reactivo consumido con respecto al reactivo original del componente en mayor cantidad de cada mezcla.

### 1.3.9.2 ANÁLISIS TÉRMICO

La temperatura de transición vítrea es una de las características más importante del estado amorfo es el comportamiento de los polímeros durante la transición de sólido a líquido. Cuando el material amorfo se calienta, la energía cinética de las moléculas aumenta, esto produce vibraciones y rotaciones mientras el polímero todavía conserva su forma. Al aumentar la temperatura, el polímero pierde su forma vítrea y adquiere propiedades parecidas a las de la goma. El intervalo en el cual ocurre esta transición se le denomina temperatura de transición vítrea. Cuando la temperatura aumenta lo suficiente, el material fluye.

La temperatura de transición vítrea es comúnmente medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA) o análisis termomecánico (TMA).

La DTA es una técnica utilizada desde el siglo XIX, pero se aplica en los polímeros desde 1960. DSC es una técnica más reciente, es la más usada para estudios cuantitativos de transiciones térmicas en polímeros.

La DSC se lleva a cabo en dos platos de muestra los cuales se encuentran aislados térmicamente, un plato contiene la muestra de polímero y el otro una referencia inerte, se calientan al mismo tiempo, usualmente a una atmósfera de nitrógeno. La cantidad de calor que requiere cada muestra para que ambas tengan la misma temperatura al mismo tiempo, se detecta y se mide.

La mayor ventaja del DSC es que las áreas del pico de fusión de los termogramas se relacionan directamente con los cambios de entalpía, por lo que puede medir capacidades caloríficas, puntos de fusión, entalpía de reacciones y similares.

### 1.3.9.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La diferencia entre microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) es que el haz de electrones incidente más fino explora la superficie de la muestra en sincronización con el haz en un tubo de rayos catódicos.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE SEM) consiste de una columna de electrón-óptica, sistema de vacío y electrónica.

Proporciona aumentos desde 25X hasta 1 000 000X con 1nm de resolución, lo cual permite observar la morfología fina de nanoestructuras.

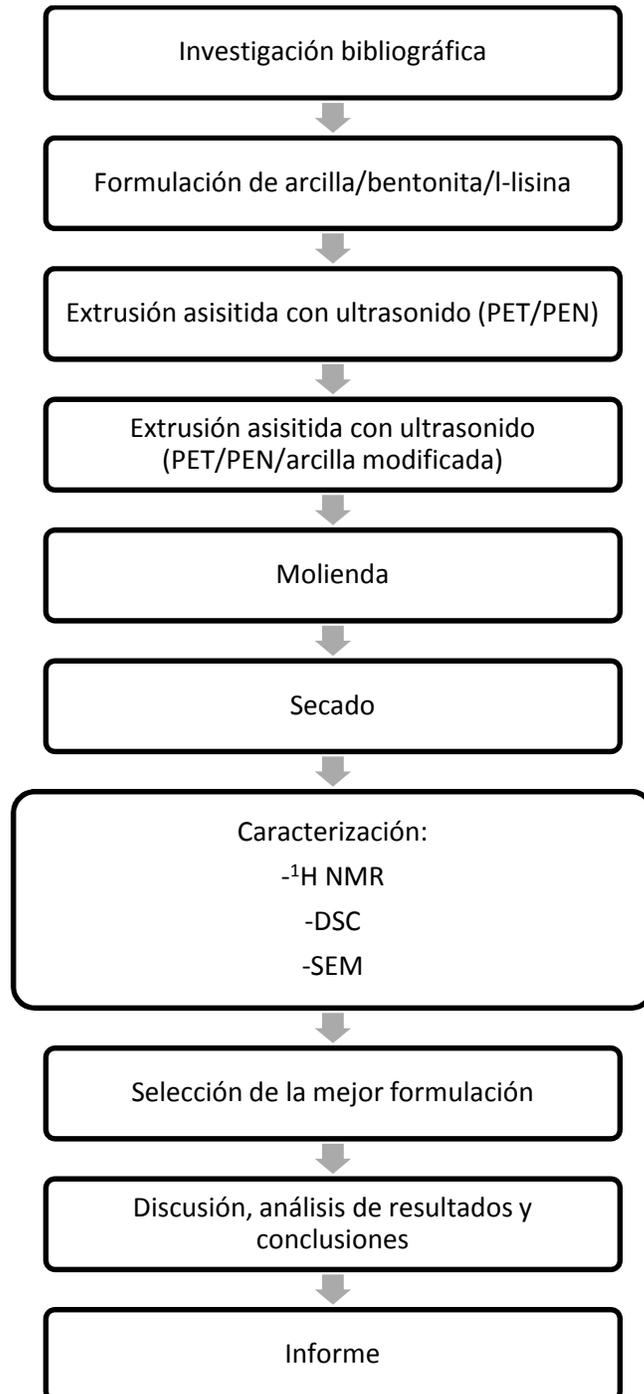
El funcionamiento del SEM se basa en el barrido de la superficie de un espécimen, usando un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido por medio de lentes electromagnéticas. Después el haz de electrones interacciona con la muestra generando varios tipos de señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos-X característicos, catodoluminiscencia, etc.) que son colectados por un detector específico para cada uno de ellas y que producen un determinado tipo de información (por ejemplo, los electrones secundarios dan información del relieve superficial).

Las muestras pueden ser observadas, sólo si los materiales son conductores para evitar una carga por efecto del haz de electrones primarios. Si no lo es, la muestra debe ser recubierta con una capa delgada de material conductor con un grosor de pocos nanómetros (por ejemplo, grafito, plata, oro, platino, etc.). El recubrimiento se lleva a cabo en un evaporador al vacío.

Las aplicaciones de SEM son estudios de dispersión de pigmento en pinturas, fisuras, revestimientos, límites de fases en mezclas inmiscibles, estructura celular de polímeros y adhesivos.

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se mencionan los materiales y el equipo utilizado para la experimentación, así como una descripción del procesamiento y la caracterización del nuevo material. A continuación se muestra un diagrama con la metodología experimental.



### 2.1. MATERIALES

Para este trabajo se utilizó una mezcla de PET/PEN (90/10), la proporción de la mezcla fue constante en el proceso de extrusión.

- PEN. Las propiedades se muestran a continuación:

Proveedor	NOPLA KE901 (KOLON PLASTICS, INC.)
Gravedad específica	1.34
Punto de fusión	280°C
Limite elástico	63 MPa

- PET, CB-12, de Eastman
- Bentonita, marca tonsil, de SÛD-CHEMIE. Con las siguientes características.

Color	Beige a gris
Temperatura de fusión (°C)	>1000
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.5
pH	2-7

- L-lisina HCl
- Cloroformo deuterado con 99.8% de pureza de la compañía Aldrich.
- Ácido trifluoracético de la compañía Aldrich.
- Arcilla previamente modificada con l-lisina

### 2.2 EQUIPO

- Mezclador marca GAMA (Maquinaria Overena S.A. DE C.V.).
- Molino para azúcar glass, marca GAMA.
- Extrusor mono husillo de la marca Haake Rhecord Torque Rheometer adaptado con un cabezal de seis piezoeléctricos para ultrasonido. Con

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

diámetro de tornillo de 30 mm, potencia de motor de 1.5 HP, control de velocidad variable, control de temperatura de 4 zonas, L/D 24:1 mm.

- Secador al vacío (Low Pressure Dryer 30 de Maguire Products Inc.)

Características del secador:

Especificaciones	USA
Estándar máximo	350°F
Rendimiento	30lb/h
Volumen de la canasta	0.32 ft <sup>3</sup>
Peso vacío	550 lb
Peso con el empaque	620 lb
Dimensiones del empaque	40"x35"x75"
Elemento calentador	3KW/13 <sup>a</sup>
Ventilador	0.5 HP/2.5 A
Fuente de alimentación total	480 V/3Ph/60Hz 3.47KW/16 A
Requerimiento de aire	80 psi
Aire en uso	0.4 ft <sup>3</sup> /min

- Molino de cuchillas de alta velocidad
- Generador de onda cuadrada
- Evaporador al vacío, se utilizó para recubrir las muestras con oro, de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-1100. Marca JEOL.
- Equipo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE SEM) modelo JSM-7600F marca JEOL.
- Calorímetro diferencial de barrido TA Instruments, marca DSC 2910 Modulated DSC.
- Espectrómetro Bruker Avance 400, frecuencia de 400 MHz, imán de 9.3 T, software XWIN-NMR, Sonda BBI 400Mz SB 5mm with z-gradient.

### 2.3 PREPARACIÓN DE LA NANOARCILLA

En un mezclador (Maquinaria Overena S.A. DE C.V.) se agregaron 30 litros de agua desionizada, 16.5 kg de arcilla activada (TONSIL de SÚD CHEMIE DE

MÉXICO, S.A DE C.V) y se mezclaron vigorosamente. Se agregó 1.65 kg de lisina (L-Lysine HCL de Sehyex, S.A De C. V.) diluida en 4.5 l de agua desionizada: Para eliminar el agua la solución se calienta hasta 70°C en baño María, esto para evitar la degradación de la lisina, hasta que la mezcla quede completamente seca.

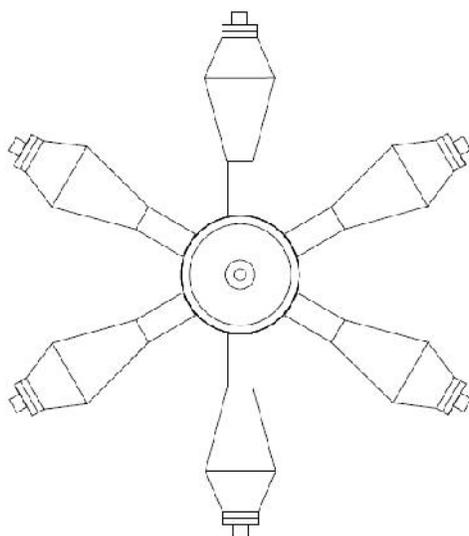
La mezcla de bentonita-l-lisina ya seca tiene la apariencia de grava que se formó por el proceso de mezclado. La molienda se lleva a cabo en un molino hasta que la mezcla queda en polvo.

La cantidad de nano arcilla que se utilizó fue de 2 phr (2 g por cada 100 g de polímero) por muestra.

### 2.4 PROCESAMIENTO

El extrusor tiene un cabezal con 6 piezoeléctricos que realizan una conversión de corriente alterna a ondas mecánicas, la cual proviene de un generador de onda cuadrada en el cual se pueden controlar la amplitud y la frecuencia de onda.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema del extrusor, la parte frontal A) donde se observan los seis piezoeléctricos y la parte lateral B) donde se observan las cuatro zonas de calentamiento.



A)

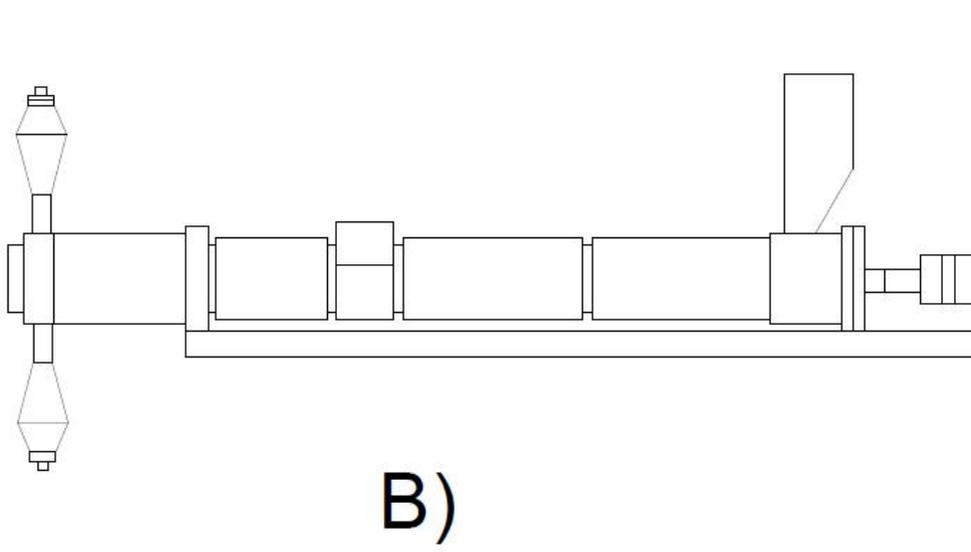


Figura 2.1. Extrusor adaptado con el cabezal para ultrasonido, A) parte frontal B) parte lateral.

El perfil de temperaturas en el extrusor fue de 245-245-250-250 (°C) para las zonas 1-2-3-4 respectivamente, con un tiempo de residencia aproximado de 5 minutos, a 30 RPM.

Las diferentes corridas que se realizaron:

1. PET
2. PET/PEN (90/10)
3. PET con ultrasonido 150 V y 10 kHz
4. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 10 kHz
5. PET con ultrasonido 150 V y 20 kHz
6. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 20 kHz
7. PET con ultrasonido 150 V y 30 kHz
8. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 30 kHz
9. PET con ultrasonido 150 V y 40 kHz
10. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 40 kHz
11. PET con ultrasonido 150 V y 50 kHz
12. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 50 kHz
13. PET con ultrasonido 150 V y 60 kHz
14. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 60 kHz
15. PET/PEN (90/10) con 2phr de arcilla
16. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 10 kHz con 2 phr de arcilla
17. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 20 kHz con 2 phr de arcilla

18. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 30 kHz con 2 phr de arcilla
19. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 40 kHz con 2 phr de arcilla
20. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 50 kHz con 2 phr de arcilla
21. PET/PEN (90/10) con ultrasonido 150 V y 60 kHz con 2 phr de arcilla

Al concluir el proceso de extrusión las muestras se llevan a molienda y proceso de secado en un secador al vacío (Low Pressure Dryer 30 de Maguire Products Inc.) a 250°F (120°C) en 3 ciclos de 15 minutos.

Posteriormente las diferentes muestras se caracterizaron para conocer las propiedades, como morfología, por ciento de transesterificación y propiedades térmicas.

### 2.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Para conocer el porcentaje de transesterificación de las mezclas, así como el grado de aleatoriedad, se realizaron pruebas de resonancia magnética nuclear protónica en un espectrómetro Bruker Avance 400. Las muestras se disolvieron en una solución de cloroformo-ácido trifluoroacético, ambos deuterados en una composición 70/30 vol., respectivamente. Para cada muestra se utilizó aproximadamente 15 mg de mezcla PET/PEN, disuelta en 1ml de solución.

Las muestras que se procesaron en el espectrómetro fueron las mezclas de PET/PEN con y sin nanoarcilla.

### 2.6. ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis fue en un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments, marca DSC 2910 Modulated DSC. Se realizó a las muestras PET/PEN (90/10) con y sin nanoarcilla, a las diferentes frecuencias de extrusión con amplitud constante, para determinar  $T_g$  y entalpia de fusión.

### 2.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO

Para observar la morfología se realizó SEM, en un equipo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE SEM) modelo JSM-7600F marca JEOL.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

---

Para realizar las pruebas, se colocó un trozo del material a determinar en un porta muestra de latón con un trozo de cinta de carbón conductora. Los porta muestras se llevaron a recubrir de oro en un equipo Evaporador al vacío, de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-1100 JEOL. En la Figura 2.2 se muestra el FE SEM y en la Figura 2.3 el evaporador al vacío.



*Figura 2.2. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM-7600F*



*Figura 2.3. Evaporador al vacío JFC-1100 JEOL, las muestras de PET/PEN se están recubriendo de oro para realizar SEM.*

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de las pruebas de caracterización de  $^1\text{H}$  NMR, calorimetría diferencial de barrido y morfología. Estos resultados se analizan y se comparan para determinar el efecto del ultrasonido en las propiedades.

#### 3.1. TRANSESTERIFICACIÓN

El porcentaje de transesterificación se determinó por  $^1\text{H}$ -NMR. Las muestras se corrieron en una sonda líquida con una mezcla de disolventes deuterados (70/30) de  $\text{CHCl}_3$ -TFA.

En la Tabla 3.1 se muestra el porcentaje de transesterificación (% de NET), así como  $P_{\text{NT}}$ , probabilidad de que la unidad etileno-naftaleno (EN) reaccione con una etileno-tereftalato (ET) en la cadena de PEN.  $P_{\text{TN}}$  probabilidad que la unidad de ET reaccione con una de EN en la cadena de PET. B es el grado de aleatoriedad, igual a 1 si el copolímero formado esta al azar e igual a cero si esta en bloque.  $L_{\text{NT}}$  es la longitud del bloque de PEN y  $L_{\text{TN}}$  es la longitud del bloque de PET. El avance de la reacción es la relación de reactivo consumido con respecto al reactivo inicial, del componente en mayor cantidad de cada mezcla. Los datos fueron obtenidos de los espectros en el Anexo 1

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

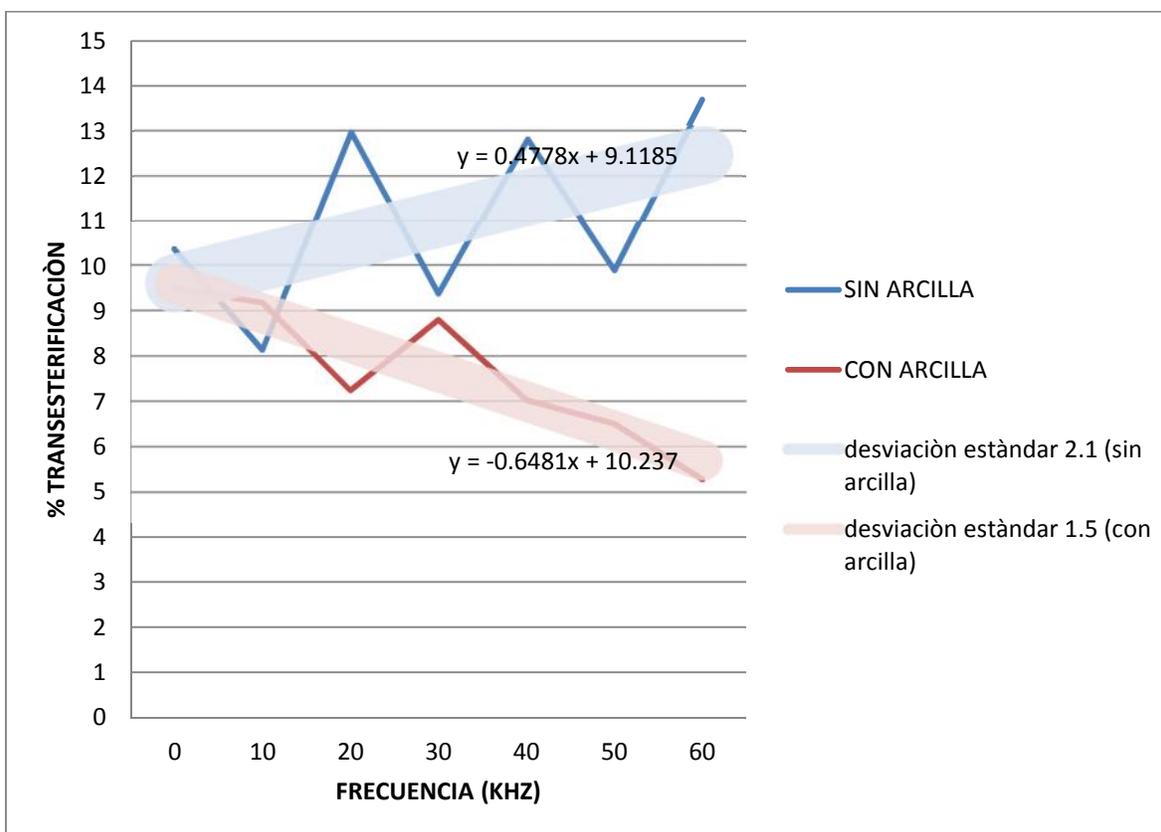


Figura 3.1. % Transesterificación vs Frecuencia

El porcentaje de transesterificación es mayor en las muestras que no contienen nanoarcilla. Aunque con respecto al aumento de la frecuencia en el ultrasonido, el porcentaje de transesterificación no tiene un parámetro lineal, ya que los valores oscilan, ver Figura 3.1 de % transesterificación vs frecuencia. Aunque los valores varían se muestra una tendencia, que a mayor frecuencia, sin carga de nanoarcilla, el porcentaje de transesterificación aumenta y con carga, 2 phr de nanoarcilla, el porcentaje de transesterificación disminuye.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

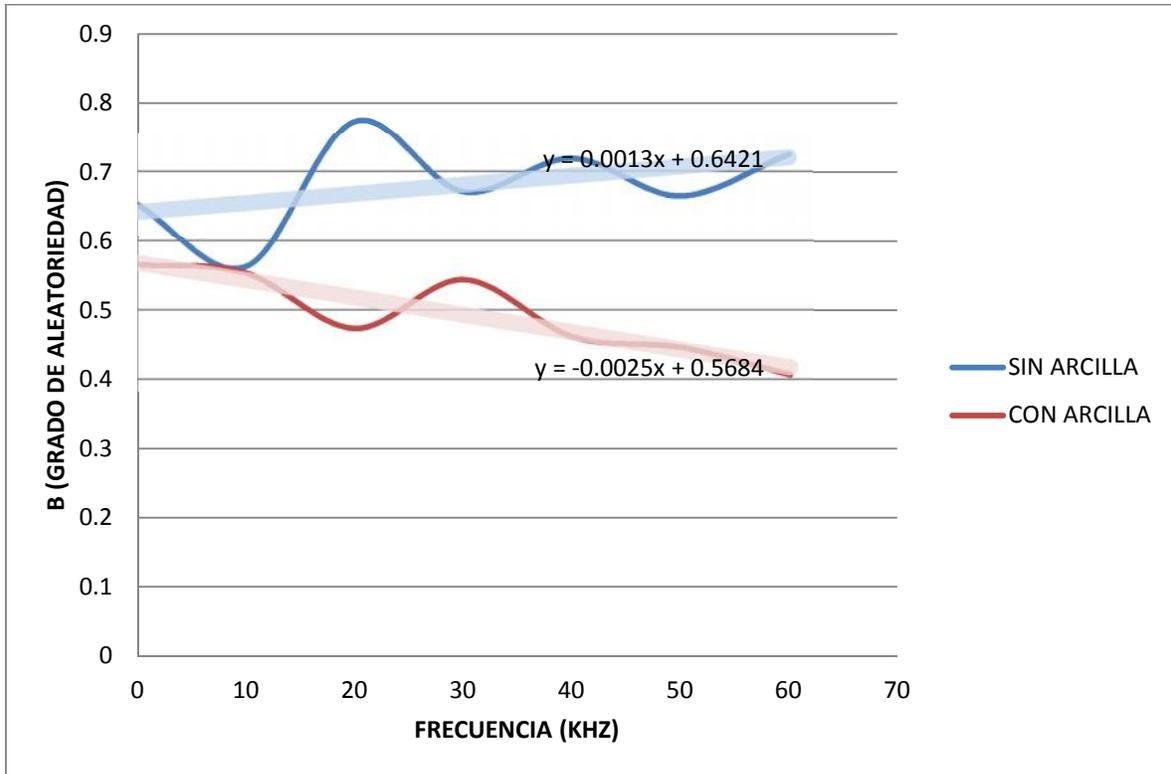


Figura 3.2. B vs Frecuencia

En cuanto a los valores de B para las diferentes mezclas, éstos se pueden comparar en la Figura 3.2.

Para las mezclas sin nanoarcilla los valores tienden a 1, lo que implica que el copolímero tiende a estar más al azar, donde la mezcla con una frecuencia de 20 kHz es la que más se aproxima. Por el contrario las mezclas con nanoarcilla mientras mayor es la frecuencia tienden a cero, lo que implica que la formación del copolímero es en bloques.

Al aumentar B, el grado de aleatoriedad, el copolímero tiende a estar al azar, este comportamiento hace que las cadenas de la mezcla no tenga una estructura constante a lo largo de la cadena principal formando más material amorfo.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

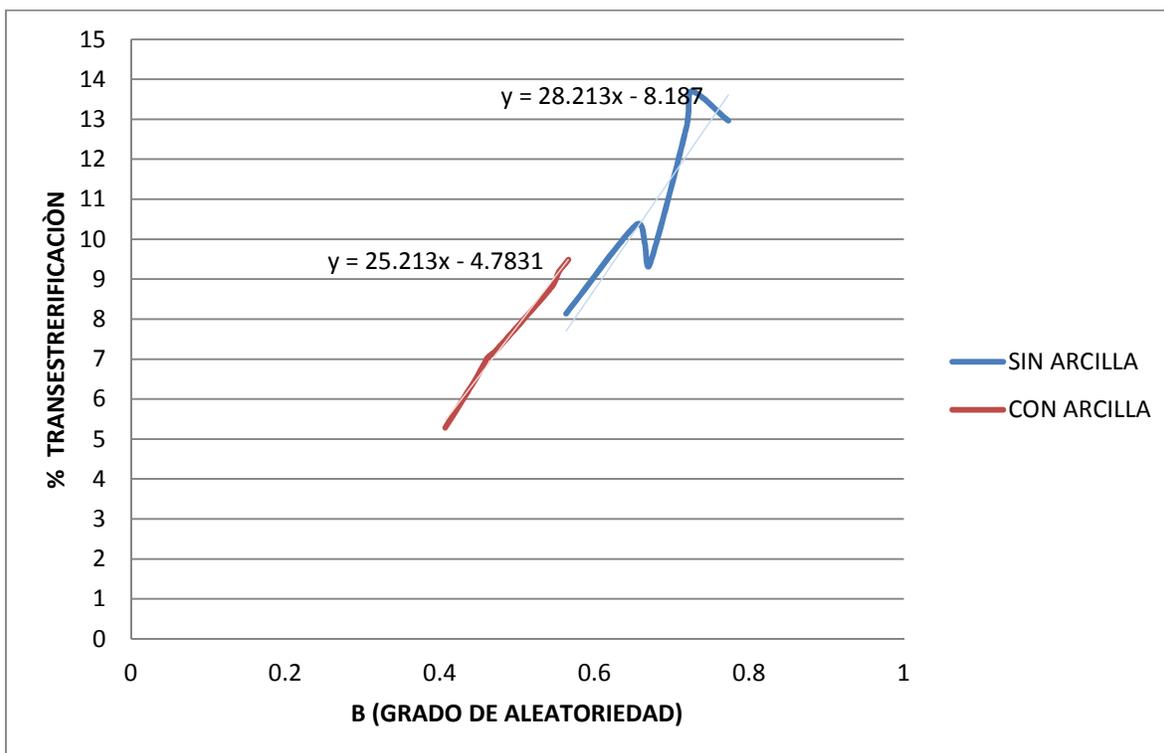


Figura 3.3. % Transesterificación vs B

Tabla 3.2. Valores de % de transesterificación y grado de aleatoriedad para las diferentes muestras analizadas en  $^1\text{H-NMR}$ .

MUESTRA	B	% de NET
<b>SIN ARCILLA</b>		
PET/PEN 10 kHz	0.56	8.13
PET/PEN	0.65	10.35
PET/PEN 50 kHz	0.66	9.88
PET/PEN 30 kHz	0.67	9.36
PET/PEN 40 kHz	0.71	12.80
PET/PEN 60 kHz	0.72	13.69
PET/PEN 20 kHz	0.77	12.96
<b>CON ARCILLA</b>		
PET/PEN 2 phr 60 kHz	0.40	5.28
PET/PEN 2 phr 50 kHz	0.44	6.50
PET/PEN 2 phr 40 kHz	0.46	7.03
PET/PEN 2 phr 20 kHz	0.47	7.24
PET/PEN 2 phr 30 kHz	0.54	8.79
PET/PEN 2 phr 10 kHz	0.55	9.17
PET/PEN 2 phr	0.56	9.48

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

En la Figura 3.3 producto de la Tabla 3.2, se muestran el porcentaje de transesterificación vs el grado de aleatoriedad del copolímero. Las mezclas tienen una pendiente positiva, lo cual implica que a mayor transesterificación la formación del copolímero tiende al azar. En las mezclas sin arcilla, la de 20, 40 y 60 kHz son las de mayor % de transesterificación y se refleja en el grado de aleatoriedad. Mientras que las mezclas con arcilla la de 10 kHz y la que no se somete a ultrasonido con una carga de 2 phr son las de mayor % de transesterificación.

La disminución en el grado de transesterificación en las mezclas que contienen nanoarcilla, se debe a que los grupos hidroxilo de la l-lisina los cuales están dispersos en la estructura de la arcilla reaccionan con los grupos carboxilos de los polímeros de PET y PEN, como se muestra en la Figura 3.4 a. Por lo tanto, 2 phr de nanoarcilla afectan la formación del copolímero.

En la Figura 3.4 b se muestra esquemáticamente la estructura de la arcilla en la cual hay una adsorción en la superficie de las capas entre las cargas negativas de la arcilla y las positivas de la l-lisina por interacción electrostática. Las moléculas de l-lisina de las capas reaccionan con el PET y el PEN.

En cuanto a la longitud de unidades de PET es mayor que las de PEN, debido a la composición mayor de PET.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

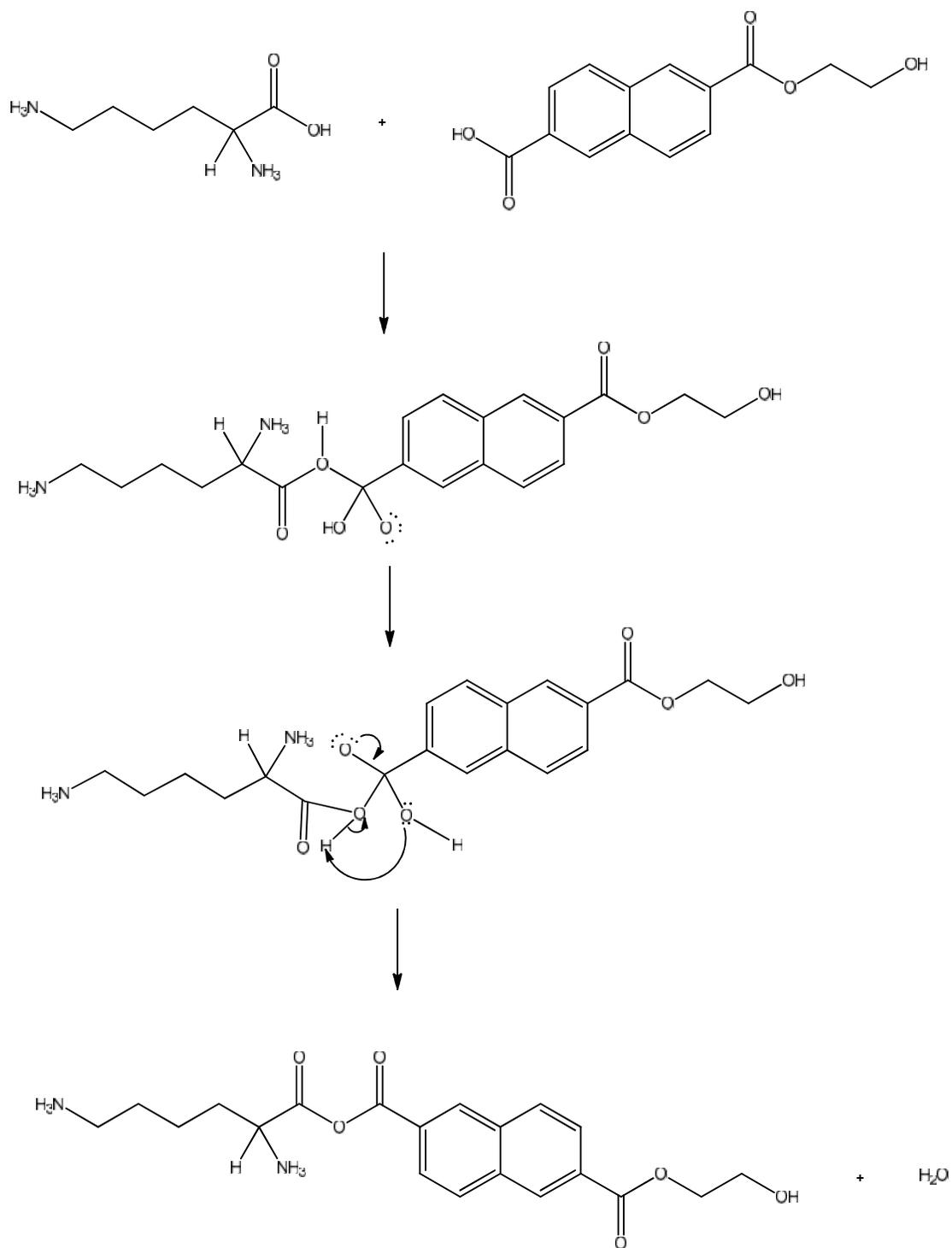


Figura 3.4.a Mecanismo de reacción entre la L-lisina (dispersa en la arcilla) y el PEN.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

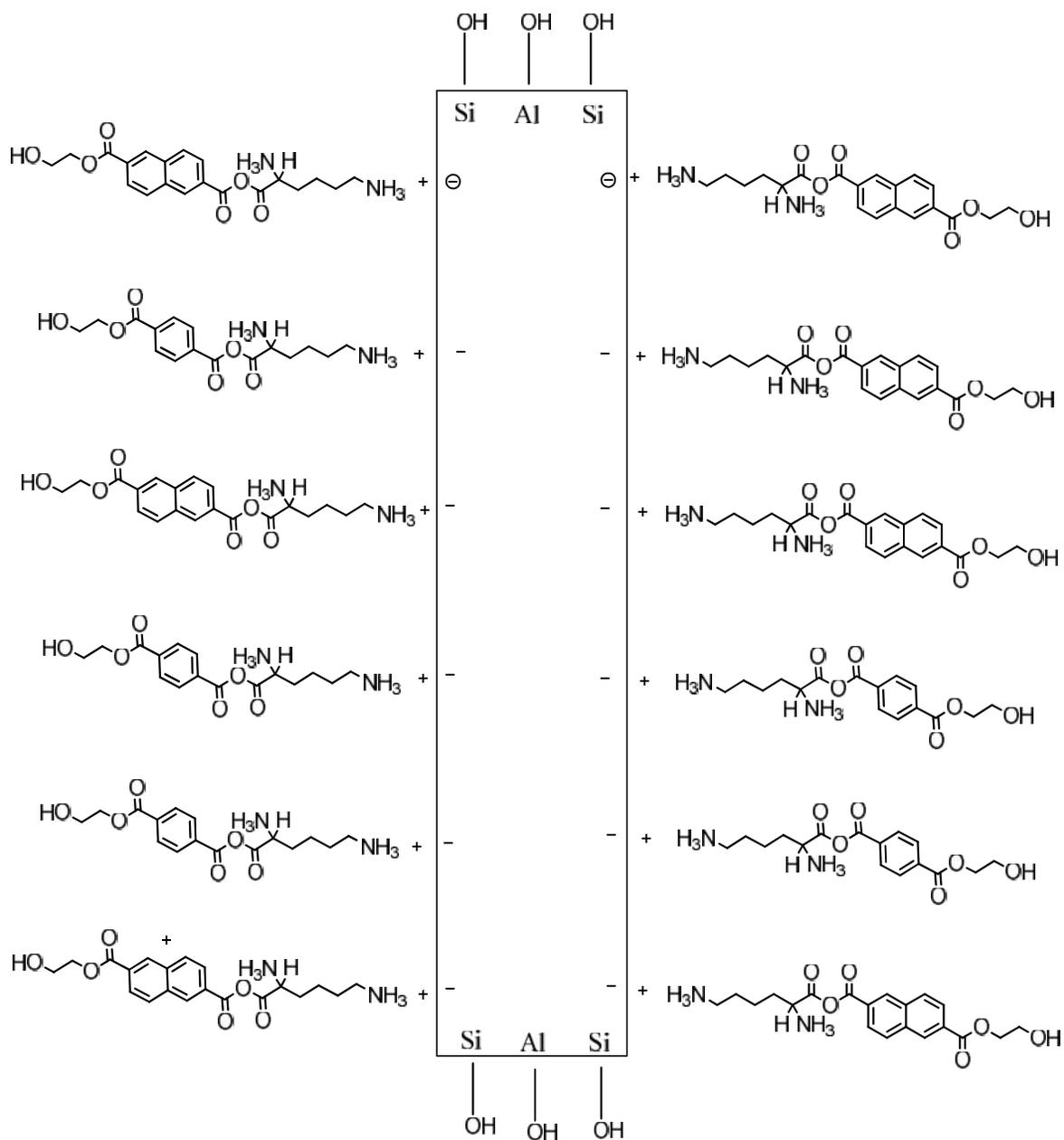


Figura 3.4 b Estructura de la nanoarcilla con L-lisina, en la cual se muestra cómo reaccionan el PET y PEN.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Tabla 3.1. Porcentaje de transesterificación en la mezcla PET/PEN.

CLAVE	MUESTRA	%NEN	%NET	%TET	PNT	PTN	AVANCE DE REACCIÓN	B	LNT	LTN
RP1	PET/PEN	3.5	10.35	86.14	0.59	0.05	0.05	0.65	1.67	17.64
RP2	PET/PEN 10 kHz	3.77	8.13	88.09	0.51	0.04	0.04	0.56	1.92	22.65
RP3	PET/PEN 20 kHz	2.76	12.96	84.27	0.70	0.07	0.07	0.77	1.42	14.00
RP4	PET/PEN 30 kHz	2.86	9.36	87.77	0.62	0.0	0.05	0.67	1.61	19.74
RP5	PET/PEN 40 kHz	3.48	12.80	83.70	0.64	0.07	0.07	0.71	1.54	14.07
RP6	PET/PEN 50 kHz	3.15	9.88	86.97	0.61	0.05	0.05	0.66	1.63	18.59
RP7	PET/PEN 60 kHz	3.72	13.69	82.57	0.64	0.07	0.07	0.72	1.54	13.05
RP8	PET/PEN 2 phr	4.49	9.48	86.02	0.51	0.05	0.05	0.56	1.94	19.13
RP9	PET/PEN 2 phr 10 kHz	4.53	9.17	86.29	0.50	0.05	0.05	0.55	1.98	19.81
RP10	PET/PEN 2 phr 20 kHz	4.72	7.24	88.03	0.43	0.03	0.03	0.47	2.30	25.31
RP11	PET/PEN 2 phr 30 kHz	4.48	8.79	86.73	0.49	0.04	0.04	0.54	2.01	20.72
RP12	PET/PEN 2 phr 40 kHz	4.8	7.03	88.17	0.42	0.03	0.03	0.46	2.36	26.07
RP13	PET/PEN 2 phr 50 kHz	4.67	6.50	88.82	0.41	0.03	0.03	0.44	2.43	28.29
RP14	PET/PEN 2 phr 60 kHz	4.34	5.28	90.37	0.37	0.02	0.02	0.40	2.64	35.22

#### 3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido, bajo atmosfera de nitrógeno, con el fin de determinar la temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y entalpia de fusión de las muestras con y sin nanoarcilla.

*Tabla 3.3. Parámetros térmicos a partir de DSC.*

MUESTRA	T <sub>g</sub> (C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>if</sub> (C )	T <sub>promf</sub> (C )	T <sub>ff</sub> (C )
PET	69	29	233	250	270
PET 60 kHz	71	33	220	250	264
PET/PEN 90/10	74	26	219	237	255
PET/PEN 10 kHz	70	26	225	240	256
PET/PEN 20 kHz	74	36	207	228	255
PET/PEN 30 kHz	79	22	220	235	255
PET/PEN 40 kHz	80	27	218	239	255
PET/PEN 50 kHz	74	31	220	241	263
PET/PEN 60 kHz	75	24	224	234	254
PET/PEN 2 phr	78	29	227	244	258
PET/PEN 2 phr 10 kHz	76	25	224	239	259
PET/PEN 2 phr 20 kHz	80	33	216	243	259
PET/PEN 2 phr 30 kHz	74	31	222	241	257
PET/PEN 2 phr 40 kHz	74	28	224	245	259
PET/PEN 2 phr 50 kHz	75	32	223	243	257
PET/PEN 2 phr 60 kHz	74	32	223	243	259

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de DSC para las diferentes muestras. Ver graficas en Anexo 2.

El valor de la T<sub>g</sub>, en la literatura, para el PET es de 69 °C y para el PEN es de 124°C, más de 50°C superior al PET.

En comparación, el valor teórico y experimental de la T<sub>g</sub> para la muestra de PET es muy similar. Al comparar los valores del PET con las demás muestras se nota un aumento en el valor de la T<sub>g</sub>, lo que muestra una mejora en las propiedades térmicas de la nueva mezcla, esto se debe a que en las cadenas de la nueva mezcla está presente el doble anillo del PEN, una configuración más rígida, esto disminuye la movilidad molecular y aumenta la T<sub>g</sub>.

En la Figura 3.5, se observa la grafica de las mezclas con y sin nanoarcilla a las diferentes frecuencias utilizadas, en comparación con la T<sub>g</sub> la cual se obtuvo

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

de los DCS del Anexo 2. En las mezclas con arcilla las Tg más altas se dan a frecuencias de 10 y 20 kHz, cabe comparar que a estas frecuencias también se dan los valores más altos de % de transesterificación; así como un grado de aleatoriedad que tiende más al azar lo cual origina que las Tg sean más altas. En las mezclas sin arcilla las Tg más altas se dan a 30 y 40 kHz, frecuencias más altas como era de esperarse; debido a que el porcentaje de transesterificación es mayor a frecuencias mayores en mezclas que no contienen arcilla.

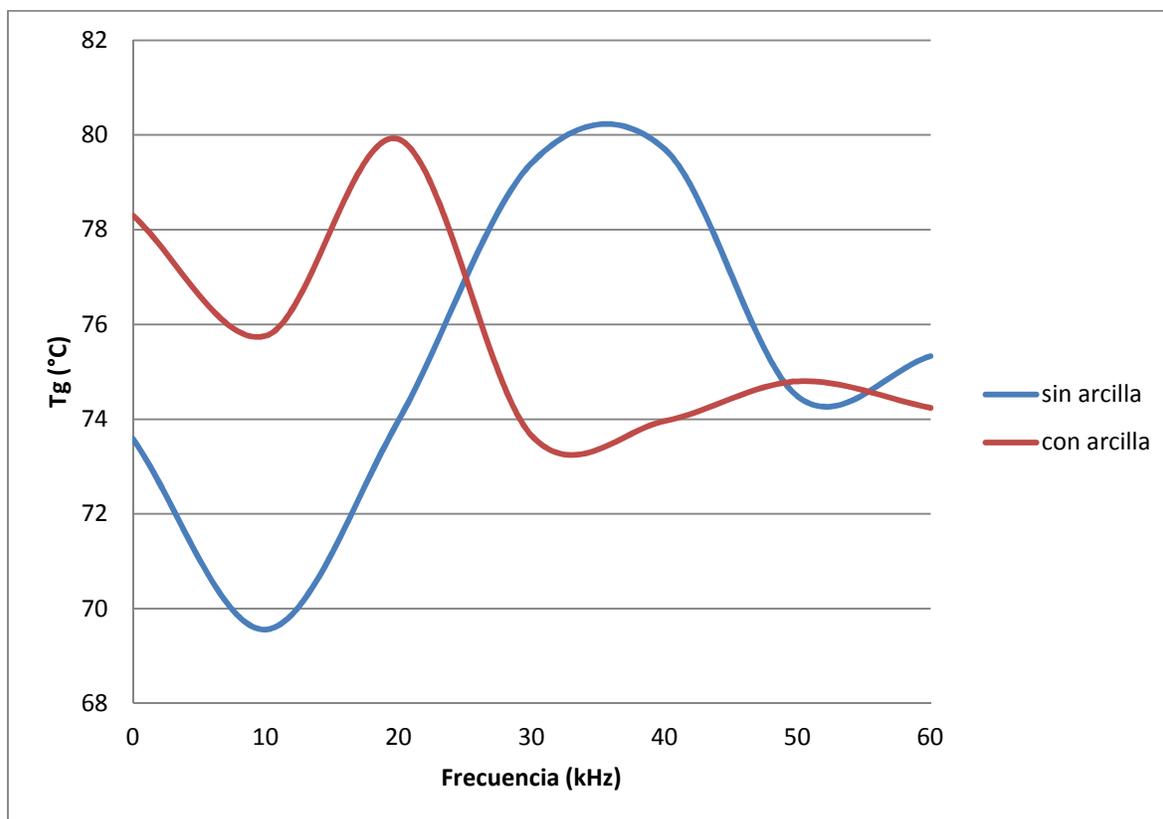


Figura 3.5. Tg vs Frecuencia

En cuanto a la temperatura de fusión, en comparación con las muestras de PET, en las demás mezclas disminuye, esto debido a la reacción de transesterificación ya que el copolímero que se genera tiende a estar al azar y esto hace que las moléculas no tengan un orden; esta incertidumbre en los elementos estructurales no beneficia la cristalización y los cristales que se pueden formar son más pequeños lo que se refleja en la disminución de la temperatura de fusión para las nuevas mezclas.

En la Figura 3.6 se comparan las temperaturas de fusión y las frecuencias a las que se llevo la extrusión, de las diferentes muestras. Las mezclas con arcilla son las que tienen mayor temperatura de fusión, que las que no contienen.

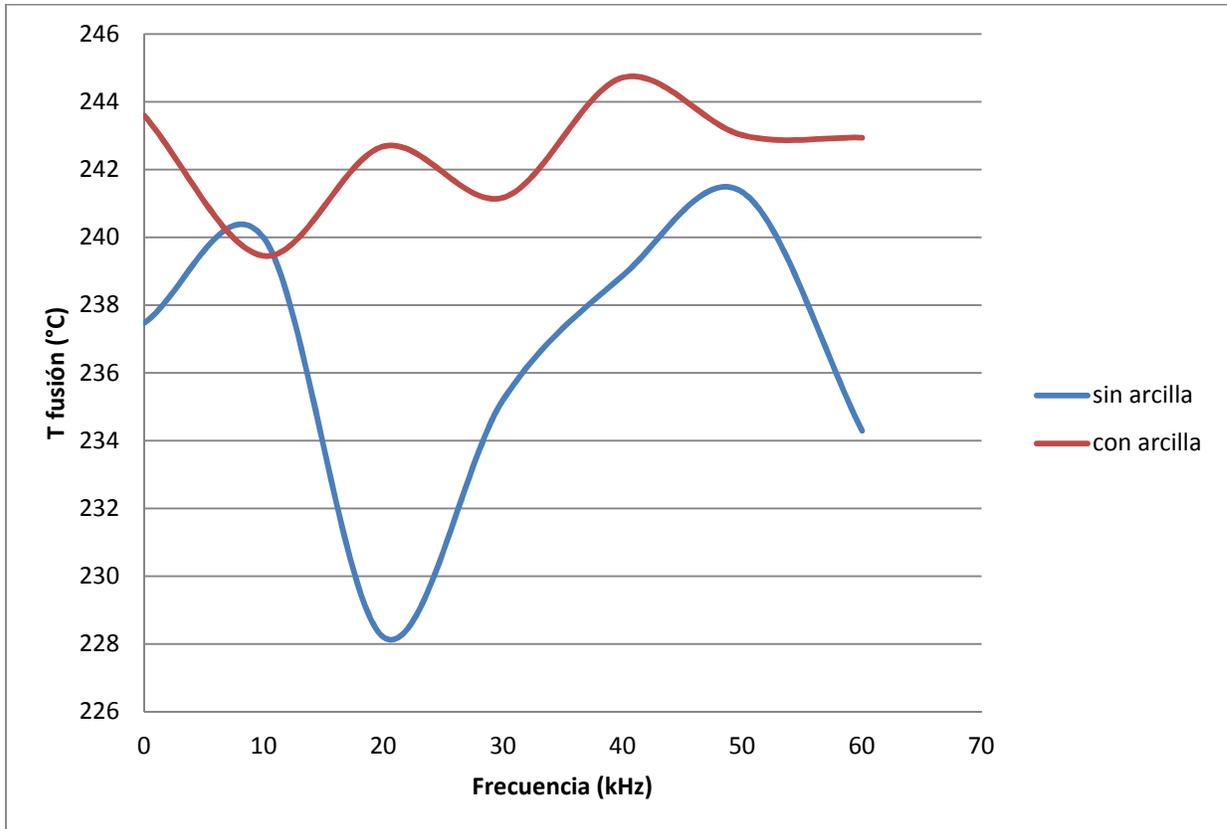


Figura 3.6. Temperatura de fusión vs Frecuencia

### 3.3. MORFOLOGÍA.

En un microscopio electrónico de barrido se realizaron las pruebas para determinar la morfología de las muestras que se analizaron en DSC y  $^1\text{H}$  NMR.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

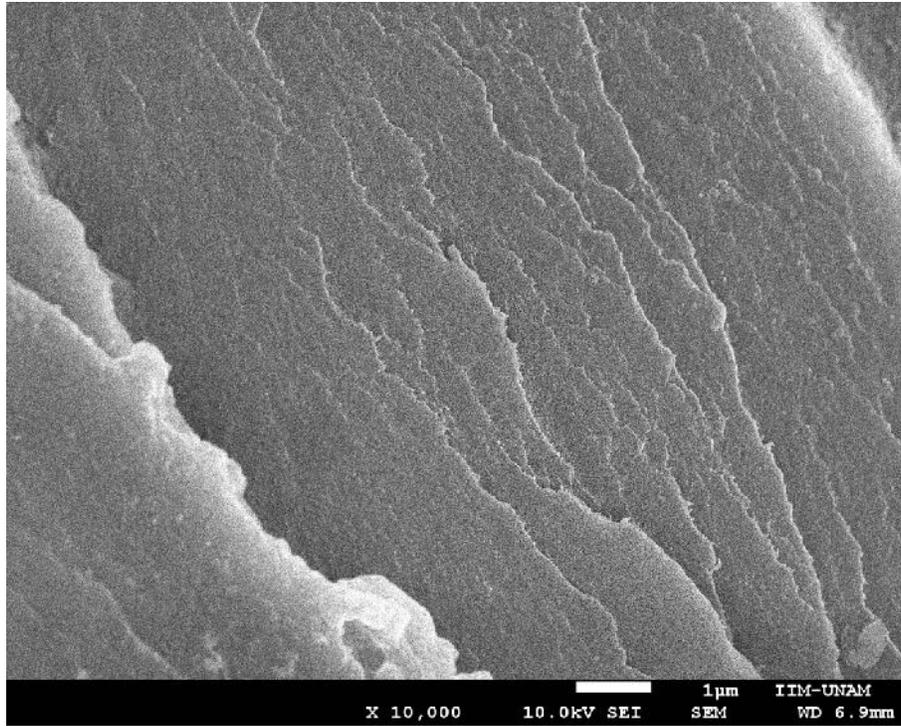


Figura 3.7. PET/PEN (90/10)

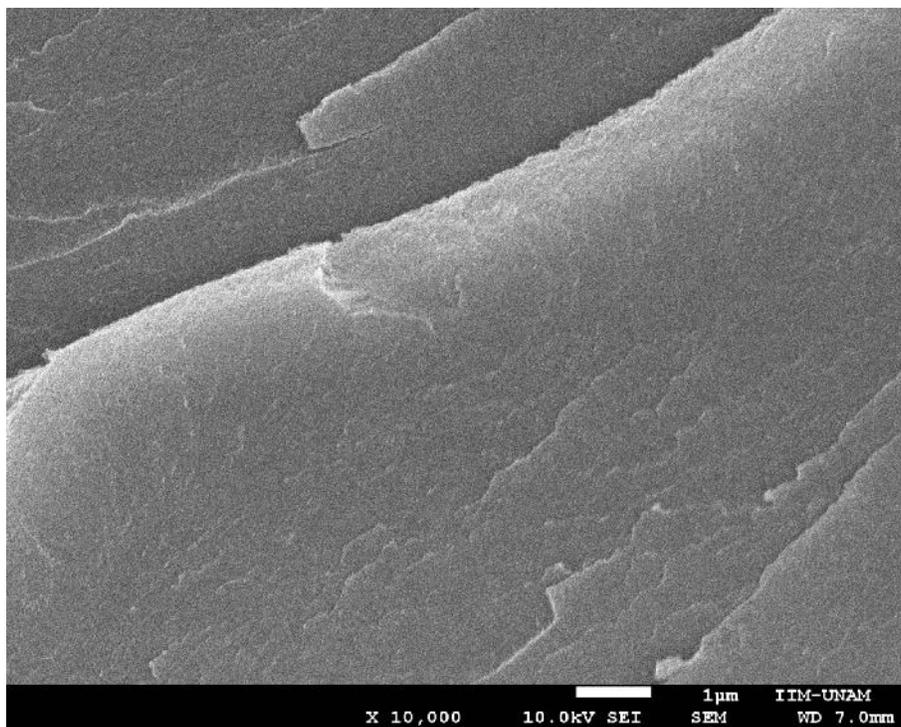


Figura 3.8. PET/PEN (90/10) con 2 phr de nanoarcilla.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

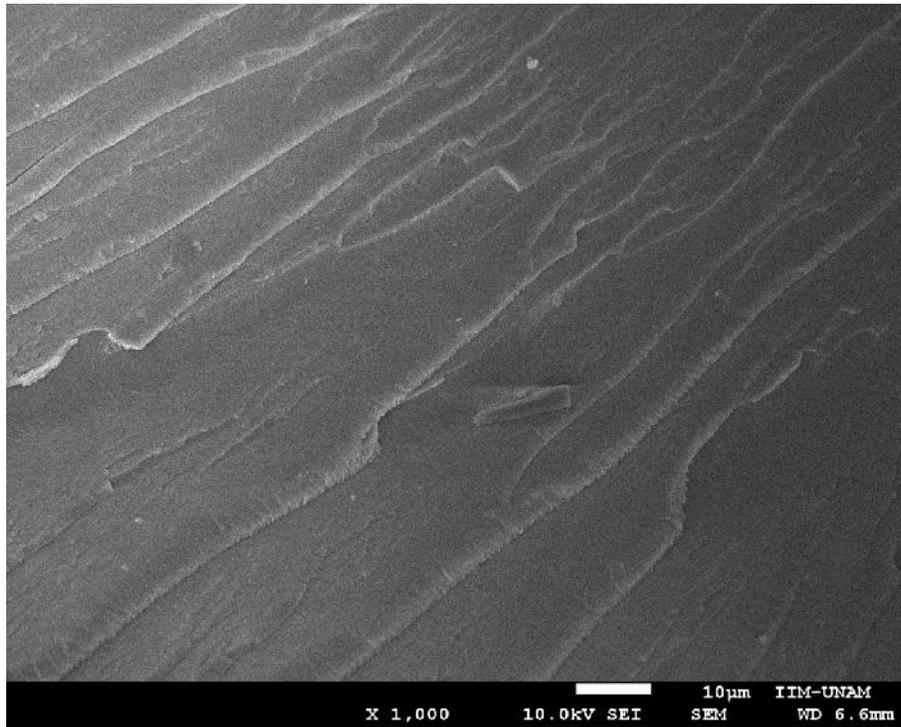


Figura 3.9. PET/PEN (90/10) 20 kHz

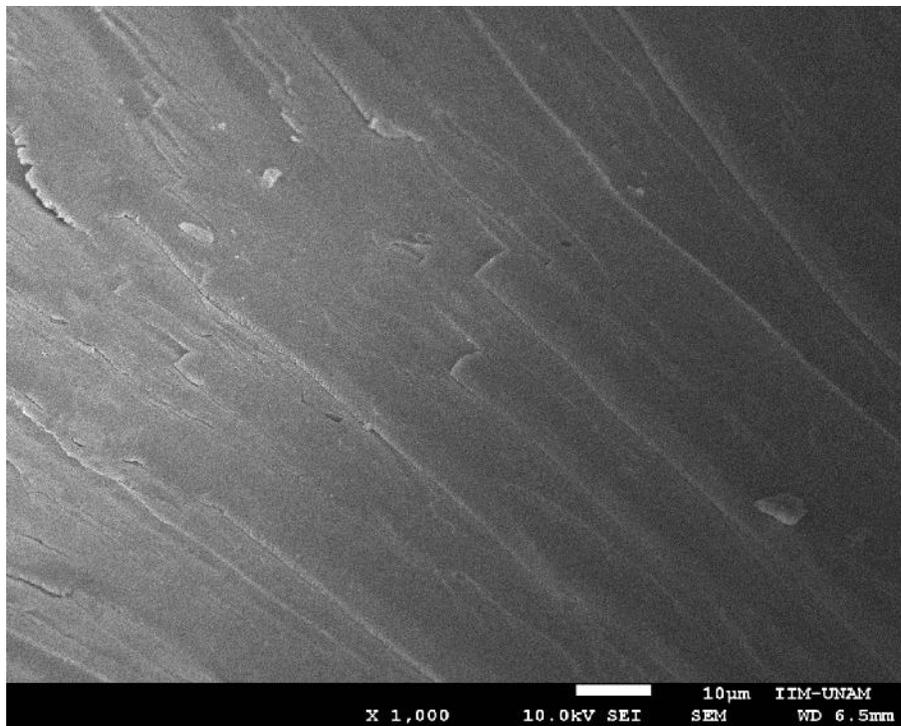


Figura 3.10. PET/PEN (90/10) 20 kHz con 2 phr de nanoarcilla.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

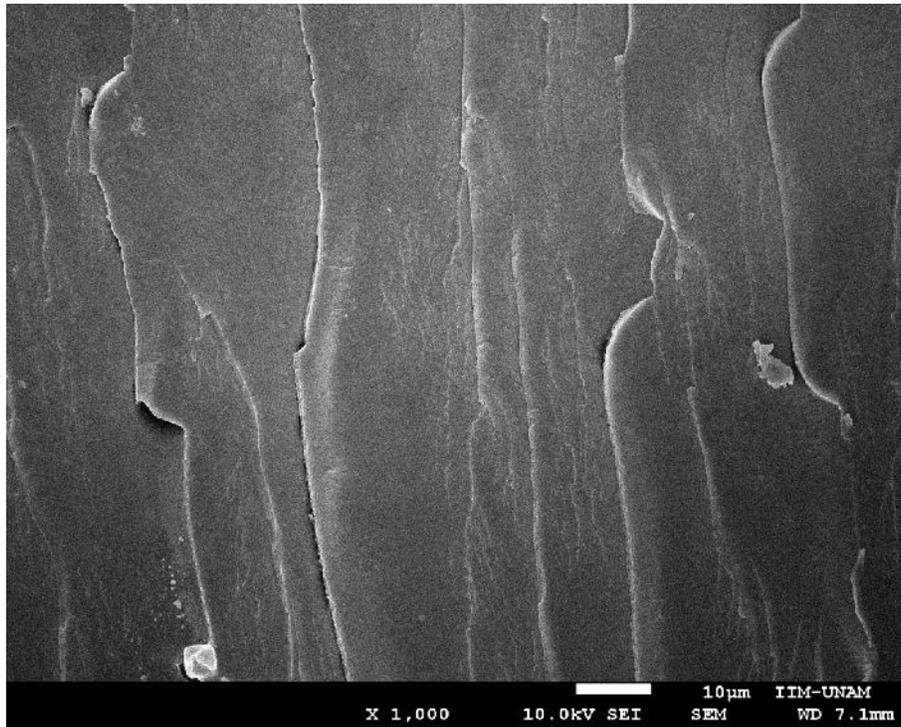


Figura 3.11. PET/PEN (90/10) 40 kHz.

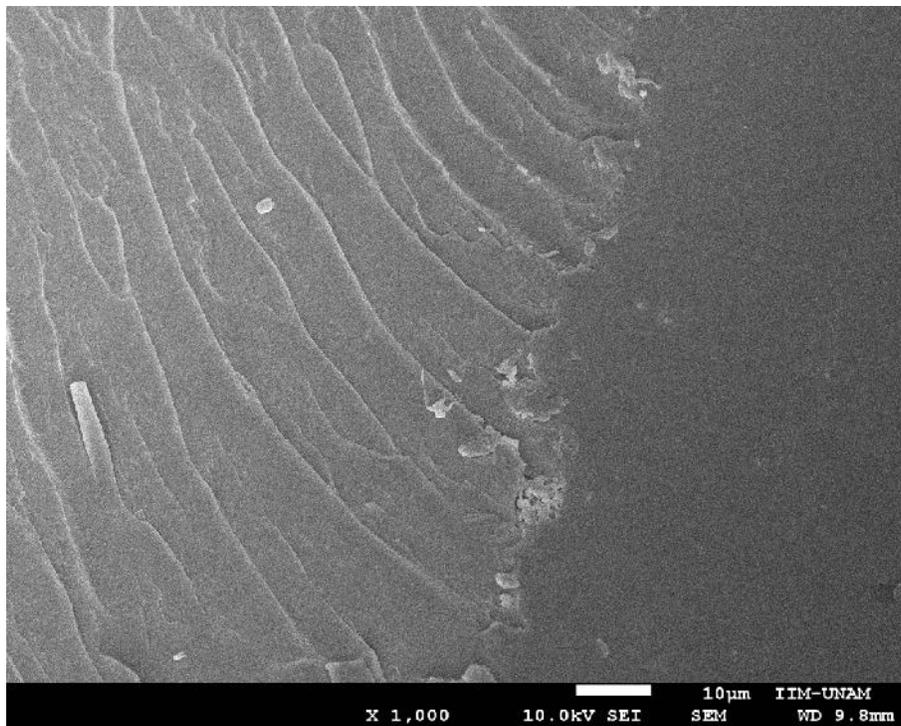


Figura 3.12. PET/PEN (90/10) 40 kHz con 2 phr de nanoarcilla.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

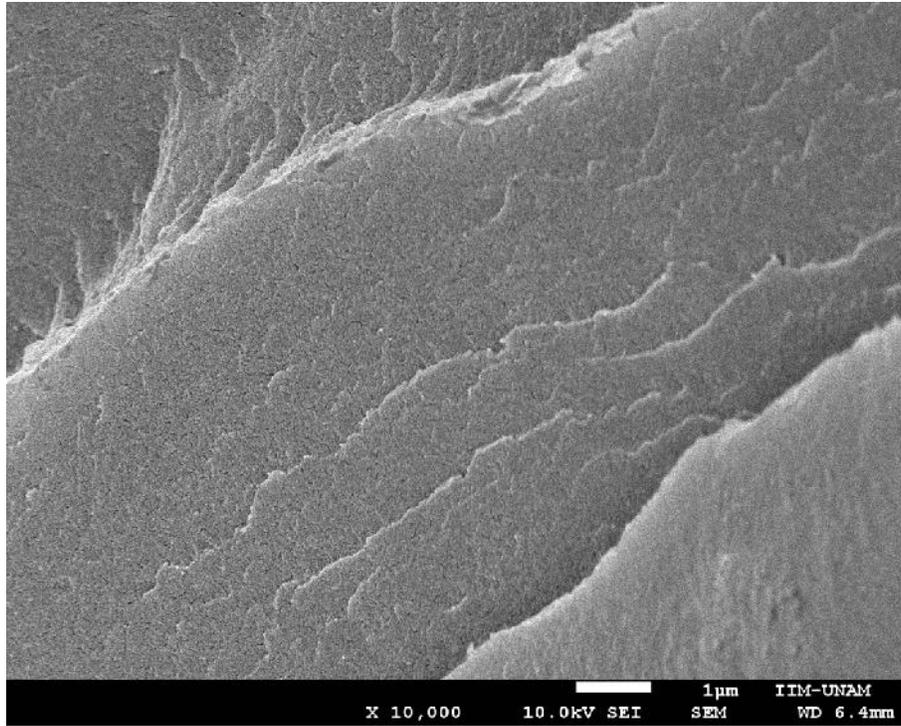


Figura 3.13. PET/PEN (90/10) 50 KHz

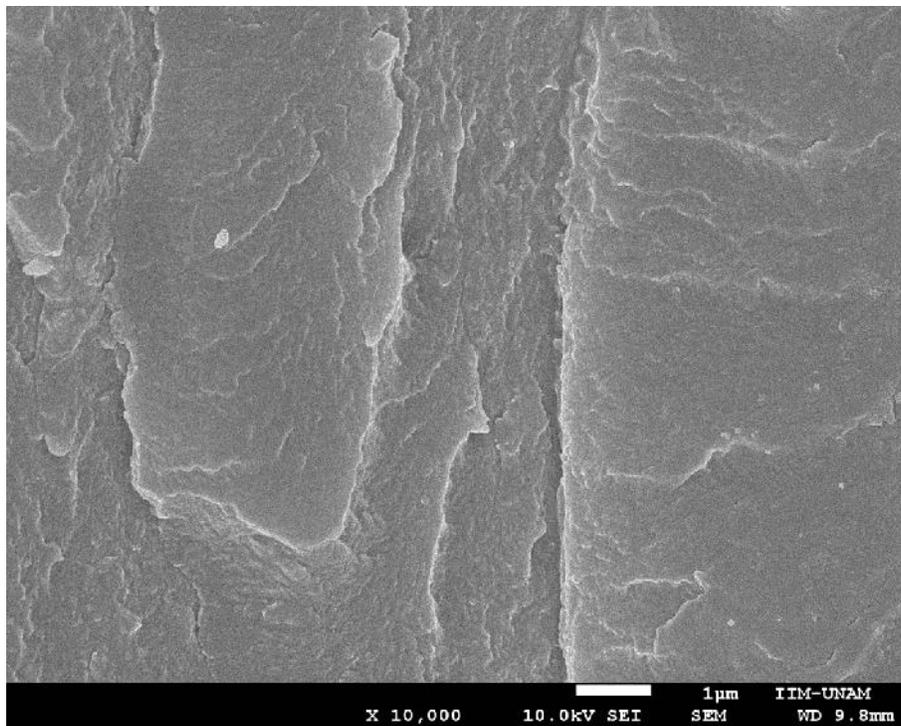


Figura 3.14. PET/PEN (90/10) 50 kHz con 2 phr de nanoarcilla.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

En la Figura 3.7 y 3.8, se observa la morfología para la mezcla PET/PEN, sin ultrasonido; se nota una buena dispersión de nanoarcilla en la Figura 3.8 ya que es similar a la Figura 3.7 la cual no contiene carga.

En las posteriores micrografías, Figura 3.9 a 3.14, al extruir las mezclas se empleó ultrasonido a una frecuencia de 20, 40 y 50 kHz. Estas micrografías son muy similares con y sin nanoarcilla, por lo que se concluye que tampoco hay presencia de aglomerados.

### 4. CONCLUSIONES

- Al utilizar un cabezal con ultrasonido el porcentaje de transesterificación aumentó considerablemente. De acuerdo a datos experimentales anteriores, donde la muestra se procesó en un extrusor doble husillo, el porcentaje de transesterificación aumentó 4 veces.
- Al utilizar 2 phr de bentonita-l-lisina no se favorece la transesterificación. Se cree que los grupos hidroxilo de la nanoarcilla reaccionan con los grupos carboxilo de los polímeros de PET y PEN formando un híbrido polímero-arcilla.
- En las mezclas que contienen nanoarcilla la aleatoriedad del copolímero es en bloque, mientras que las mezclas sin nanoarcilla la aleatoriedad se favorece al azar.
- Al aumentar B, el grado de aleatoriedad, el copolímero tiende a estar al azar, este comportamiento lleva a un aumento en la temperatura de transición vítrea y una disminución de la temperatura de fusión.
- Por medio de SEM se determinó que se logró una buena dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica.
- El objetivo principal que se planteó al inicio de este trabajo se obtuvo.

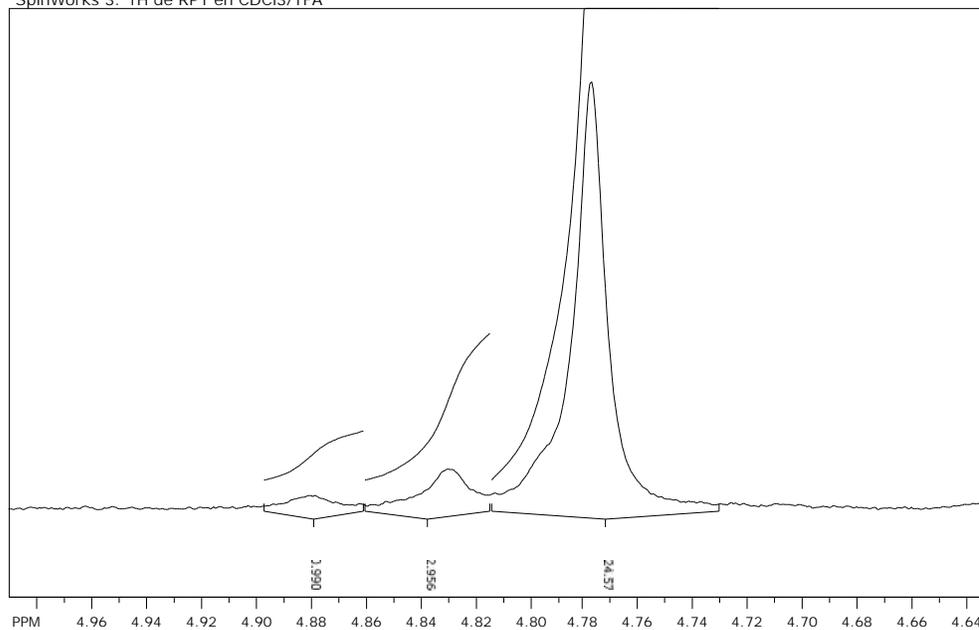
### TRABAJO FUTURO

Al concluir este trabajo se observó que surgen muchas otras preguntas para continuar con la investigación en este tema:

- Realizar un lote de botellas para determinar propiedades como la transparencia, propiedades mecánicas, propiedades de barrera a los gases, etc.
- Estudiar el efecto de la amplitud de ultrasonido en las propiedades de la mezcla PET-PEN.
- Estudiar el comportamiento reológico.

ANEXO 1

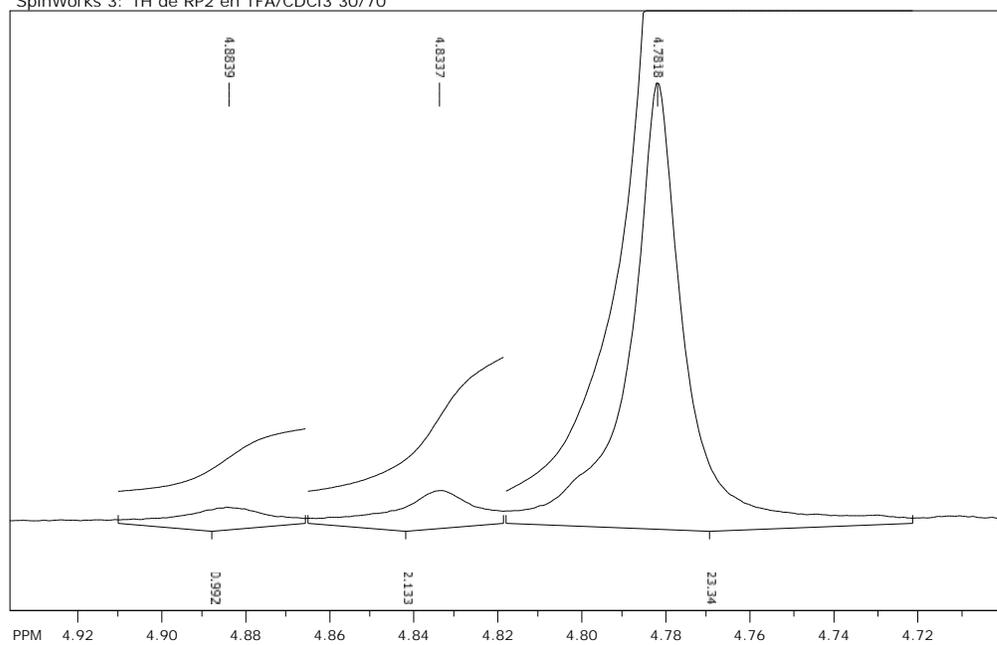
SpinWorks 3: 1H de RP1 en CDCl3/TFA



file: ...Ricardo\Desktop\vpas-1\vp1\1\fid exp: <zg30>  
 transmitter freq.: 400.172471 MHz  
 time domain size: 32768 points  
 width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
 number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
 processed size: 32768 complex points  
 LB: 0.300 GF: 0.0000  
 Hz/cm: 5.755 ppm/cm: 0.01438

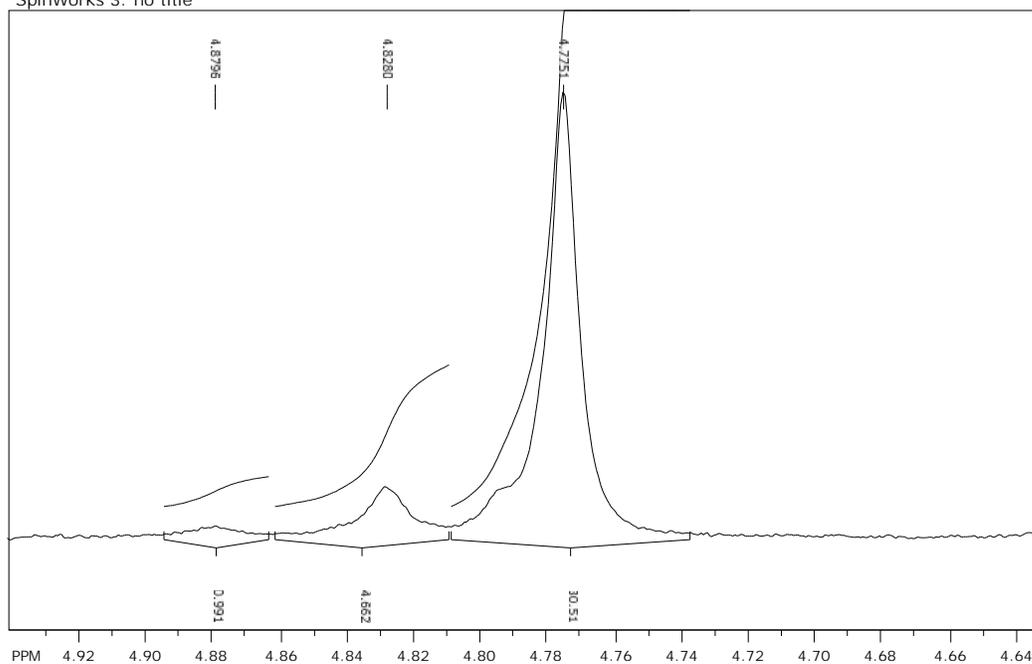
SpinWorks 3: 1H de RP2 en TFA/CDCl3 30/70



file: G:\MIRMN\vp2\1\fid exp: <zg30>  
 transmitter freq.: 400.172471 MHz  
 time domain size: 32768 points  
 width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
 number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
 processed size: 32768 complex points  
 LB: 0.300 GF: 0.0000  
 Hz/cm: 3.800 ppm/cm: 0.00950

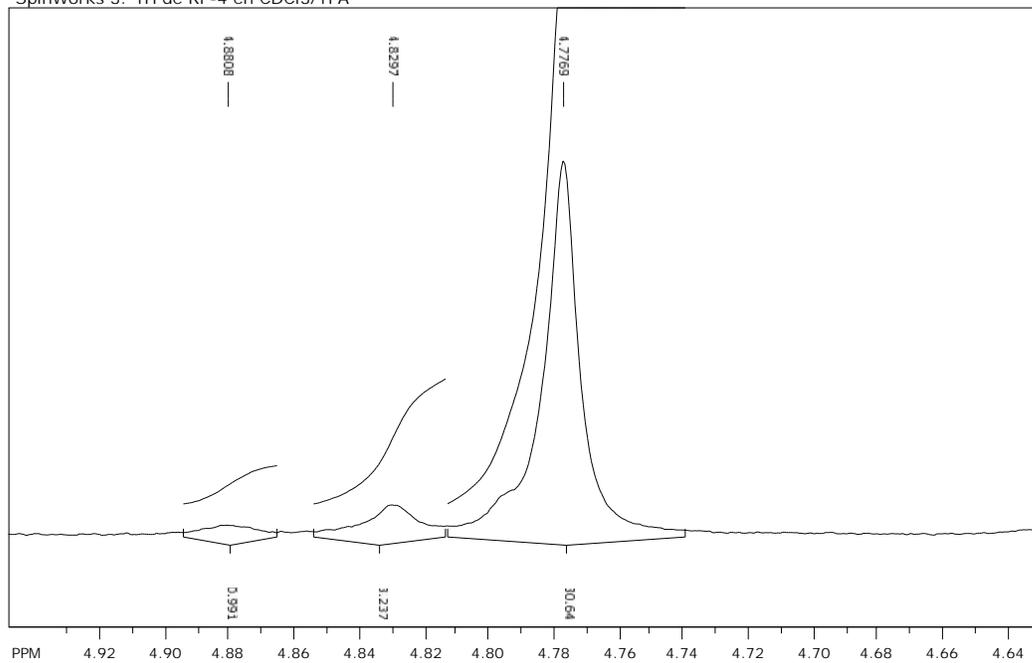
SpinWorks 3: no title



file: ...Ricardo\Desktop\pass-2\vp3\1\fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.300 GF: 0.0000  
Hz/cm: 4.941 ppm/cm: 0.01235

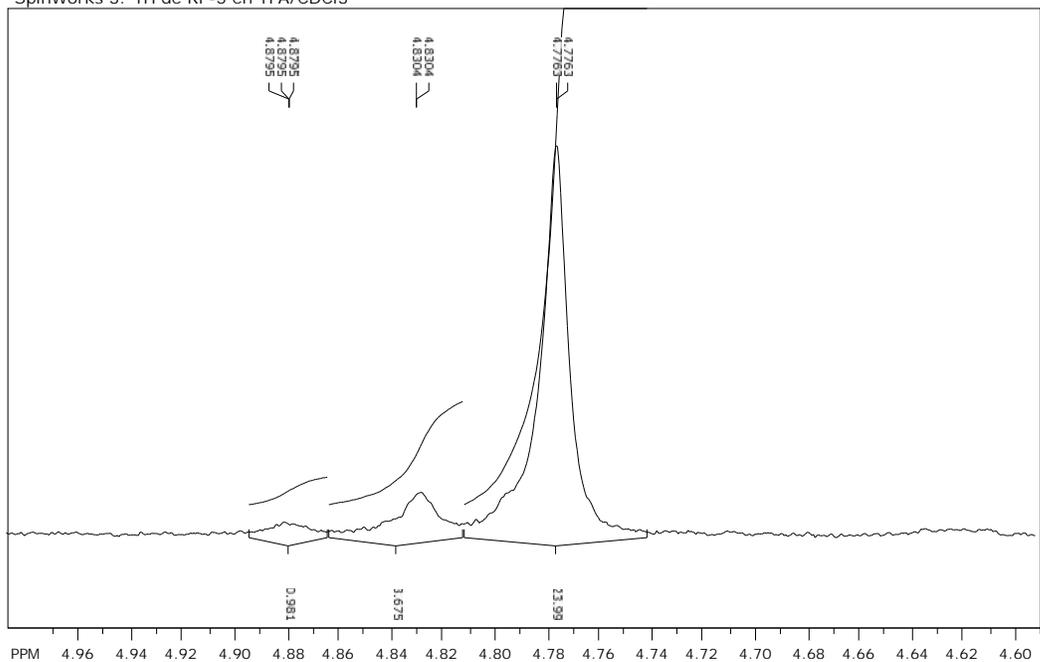
SpinWorks 3: 1H de RP-4 en CDCl3/TFA



file: ...Ricardo\Desktop\pass-2\vp4\1\fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.300 GF: 0.0000  
Hz/cm: 5.100 ppm/cm: 0.01274

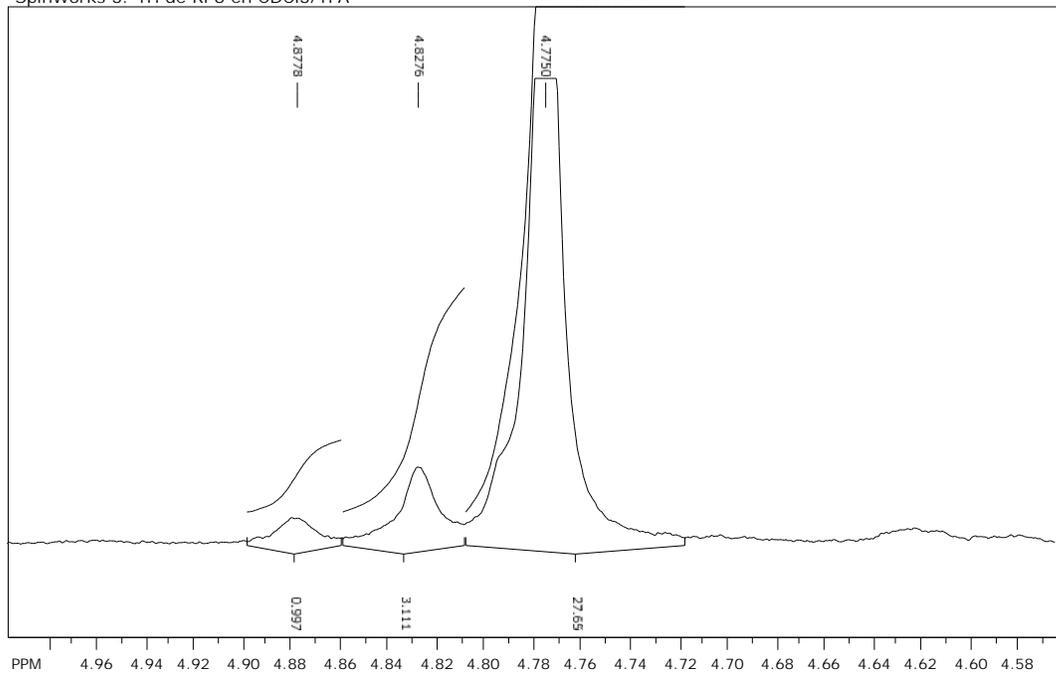
SpinWorks 3: 1H de RP-5 en TFA/CDCI3



file: ...Ricardo\Desktop\vpas-1\vp-5\1fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.300 GF: 0.0000  
Hz/cm: 6.354 ppm/cm: 0.01588

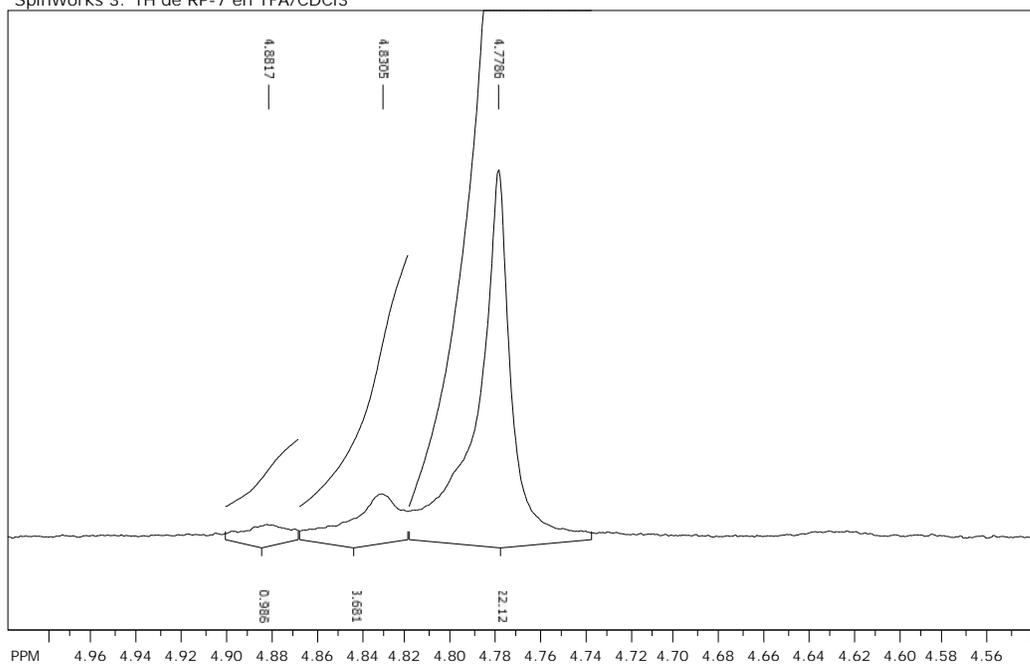
SpinWorks 3: 1H de RP6 en CDCI3/TFA



file: ...Ricardo\Desktop\vpas-2\vp6\1fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 48

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.300 GF: 0.0000  
Hz/cm: 6.936 ppm/cm: 0.01733

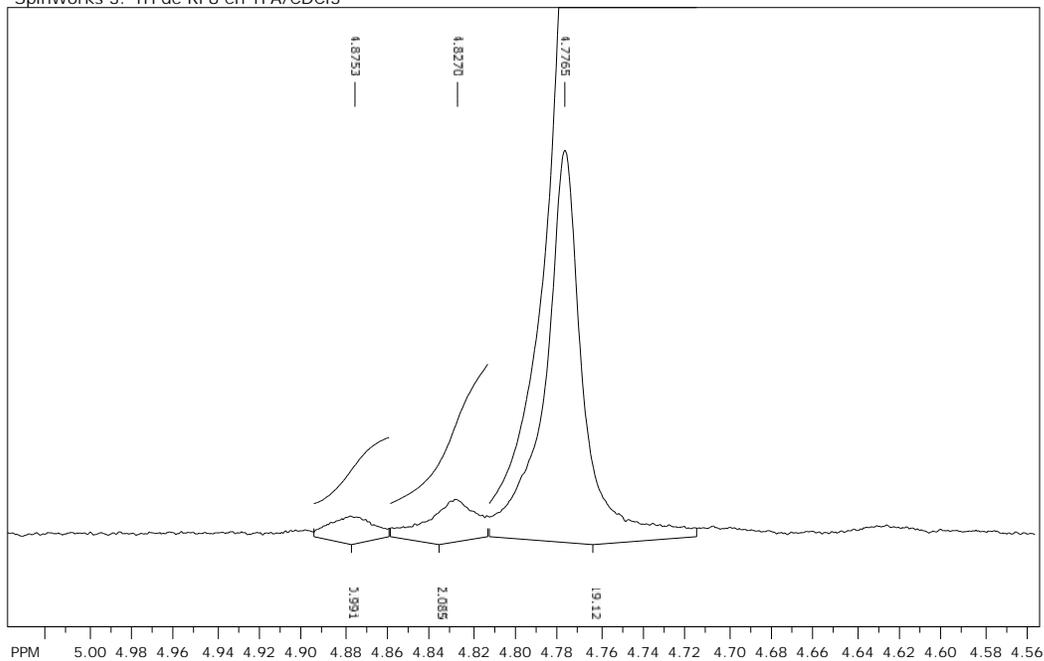
SpinWorks 3: 1H de RP-7 en TFA/CDCI3



file: ...Ricardo\Desktop\vrpass-1\vp-7\1\fid expt: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.300 GF: 0.0000  
Hz/cm: 7.382 ppm/cm: 0.01845

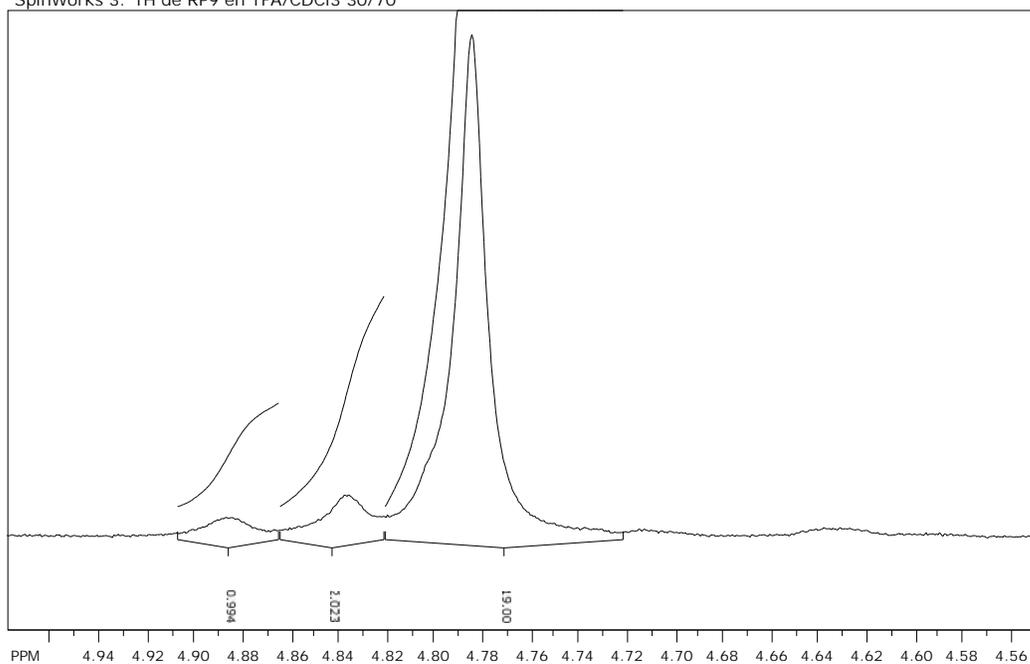
SpinWorks 3: 1H de RP8 en TFA/CDCI3



file: ...Ricardo\Desktop\vrpass-1\vp8\1\fid expt: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.300 GF: 0.0000  
Hz/cm: 7.740 ppm/cm: 0.01934

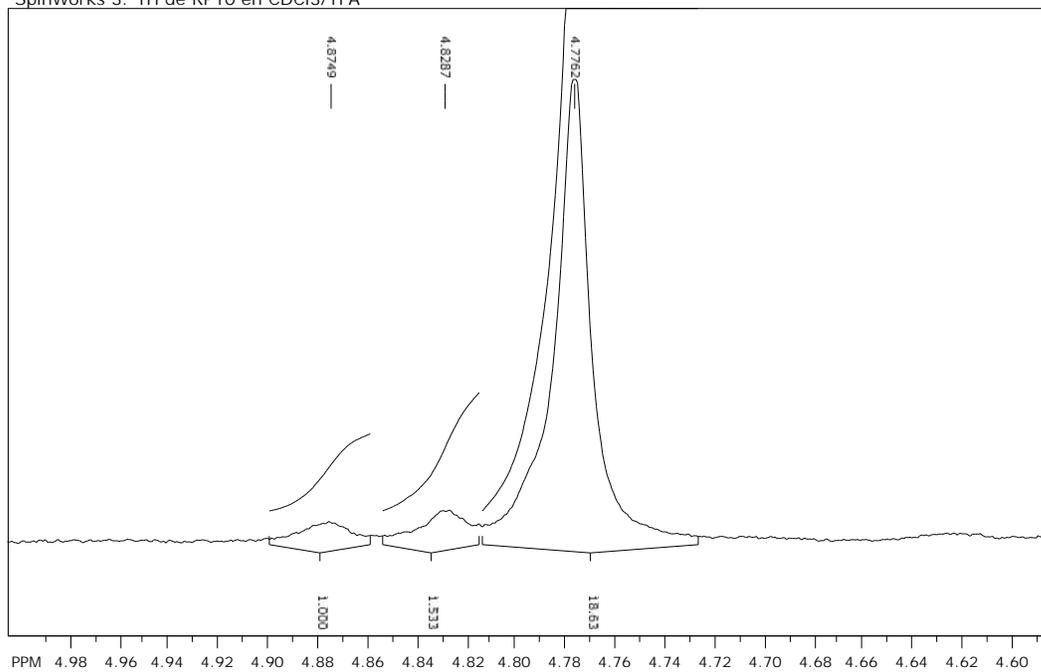
SpinWorks 3: 1H de RP9 en TFA/CDCI3 30/70



file: G:\HM\RMN\vp9\1\fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.000 GF: 0.0000  
Hz/cm: 6.887 ppm/cm: 0.01721

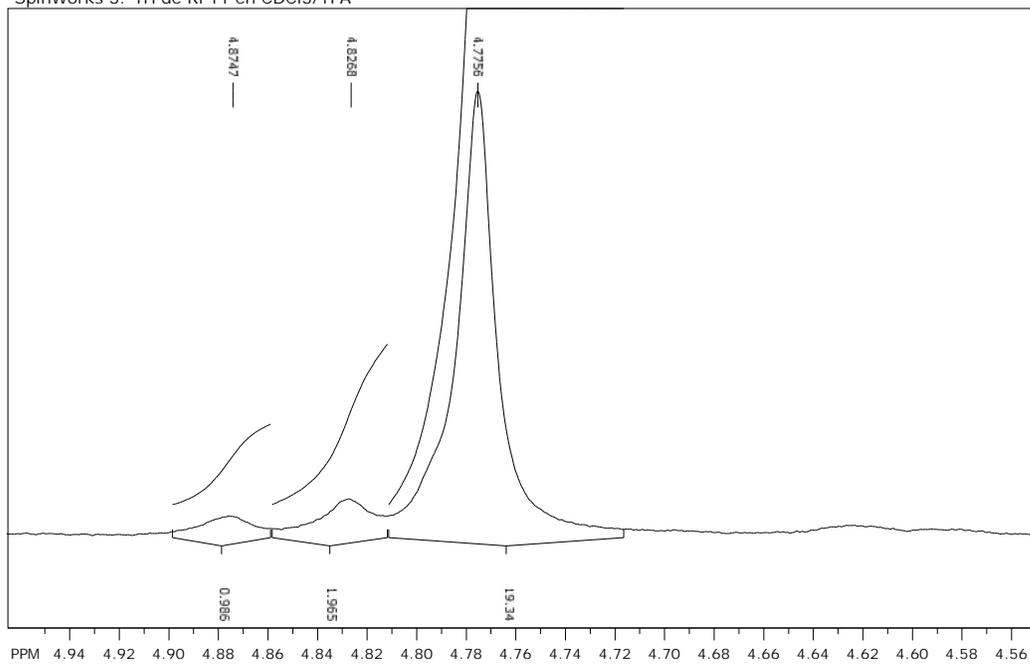
SpinWorks 3: 1H de RP10 en CDCl3/TFA



file: ...Ricardo\Desktop\vp10\1\fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.300 GF: 0.0000  
Hz/cm: 6.749 ppm/cm: 0.01686

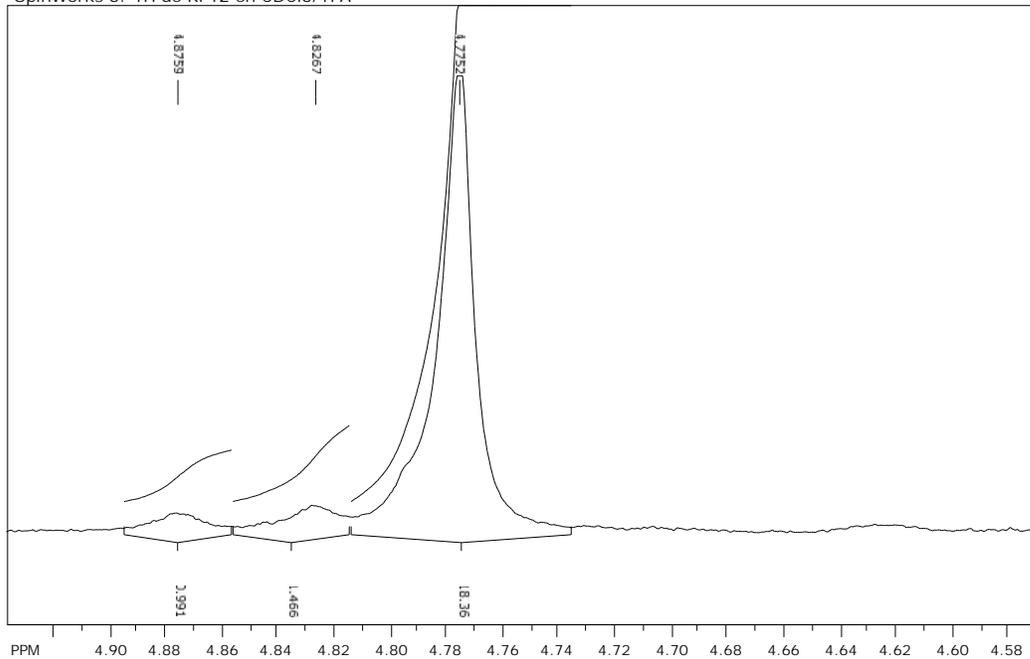
SpinWorks 3: 1H de RP11 en CDCl3/TFA



file: ...Ricardo\Desktop\vpas-2\vp11\1fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.300 GF: 0.0000  
Hz/cm: 6.660 ppm/cm: 0.01664

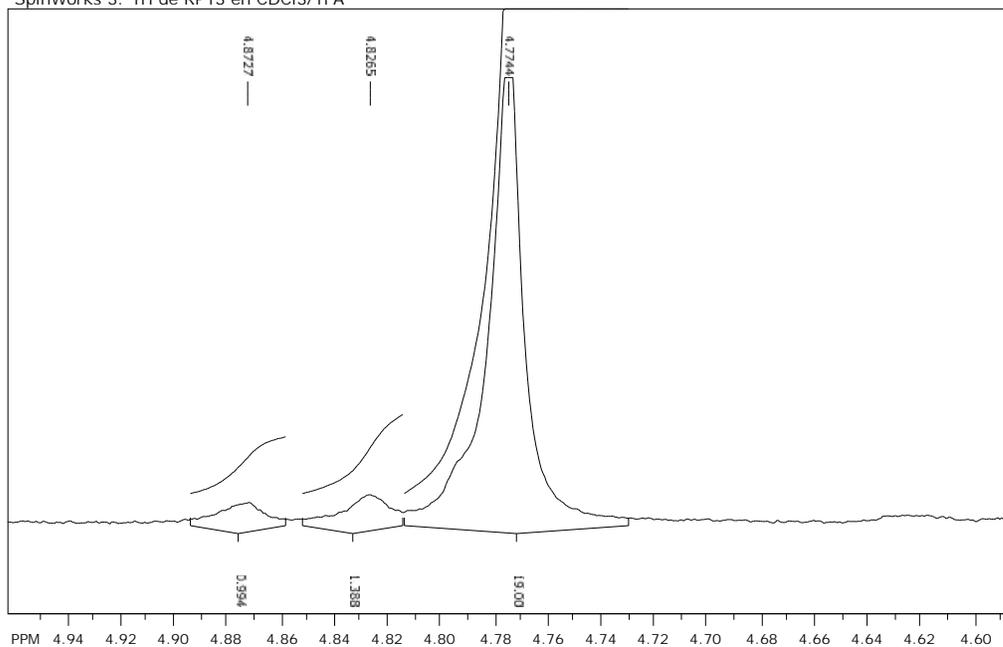
SpinWorks 3: 1H de RP12 en CDCl3/TFA



file: ...Ricardo\Desktop\vpas-1\vp12\1fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.300 GF: 0.0000  
Hz/cm: 5.878 ppm/cm: 0.01469

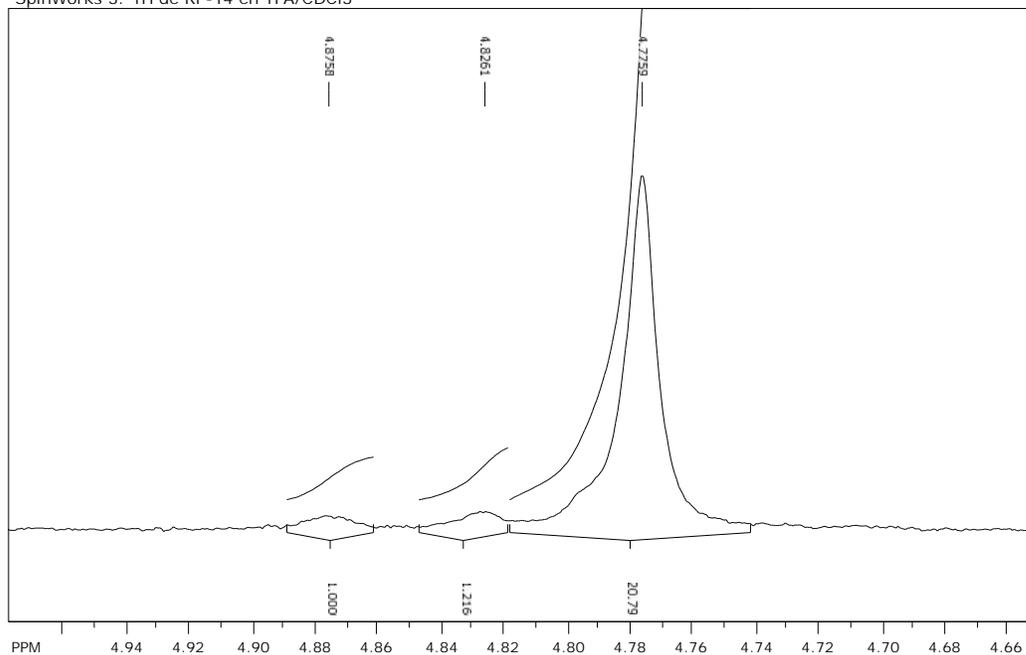
SpinWorks 3: 1H de RP13 en CDCl3/TFA



file: ...Ricardo\Desktop\vpas-2\vp13\1\fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 32

freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.300 GF: 0.0000  
Hz/cm: 6.046 ppm/cm: 0.01511

SpinWorks 3: 1H de RP-14 en TFA/CDCl3



file: ...Ricardo\Desktop\vpas-1\vp-14\1\fid exp: <zg30>  
transmitter freq.: 400.172471 MHz  
time domain size: 32768 points  
width: 8250.83 Hz = 20.6182 ppm = 0.251795 Hz/pt  
number of scans: 32

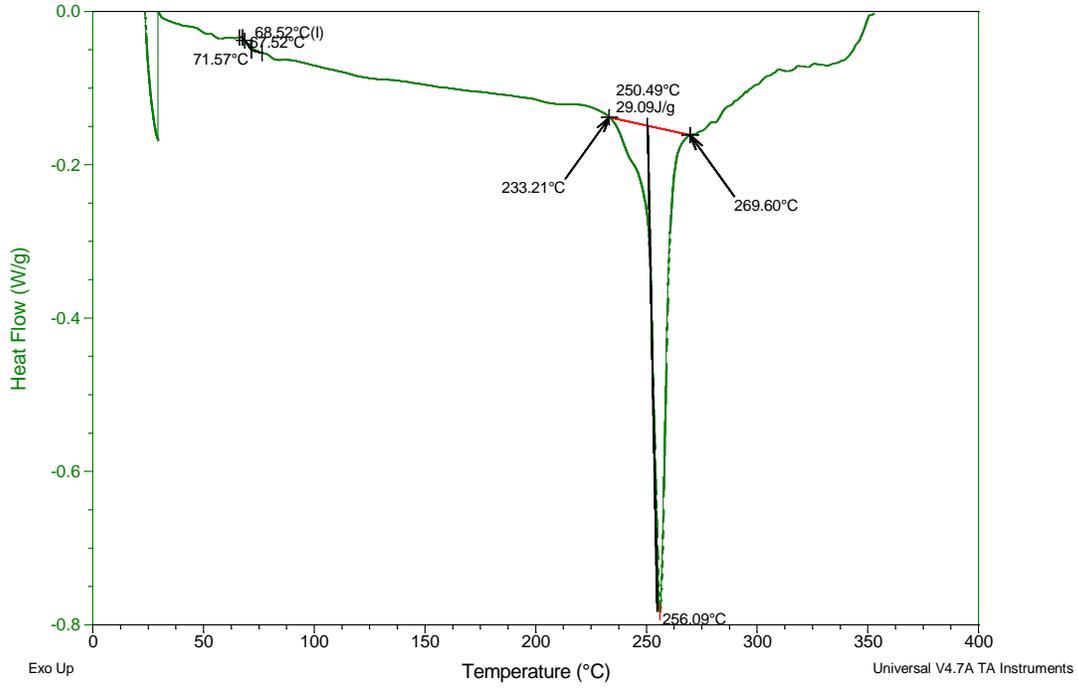
freq. of 0 ppm: 400.170016 MHz  
processed size: 32768 complex points  
LB: 0.300 GF: 0.0000  
Hz/cm: 5.196 ppm/cm: 0.01299

ANEXO 2

Sample: MUESTRA ASS PET  
Size: 18.1500 mg

DSC

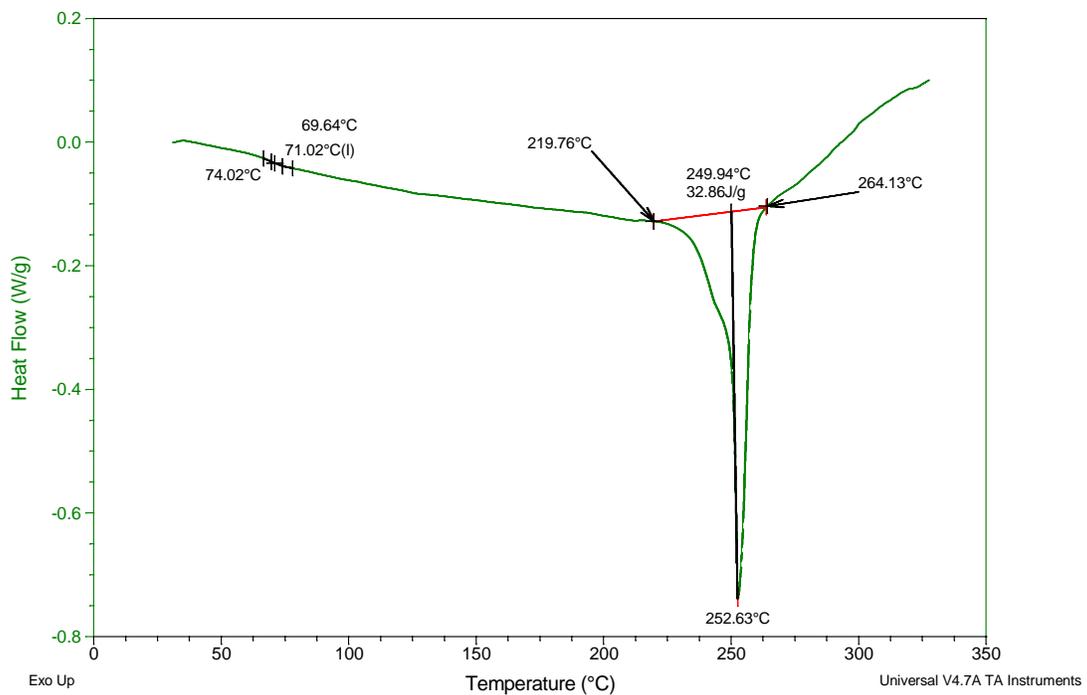
File: F:\IIM\DSC TG\DSC155.txt  
Operator: M.A. CANSECO  
Run Date: 11-Sep-2012 09:02  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET 60 KHZ  
Size: 11.3700 mg  
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

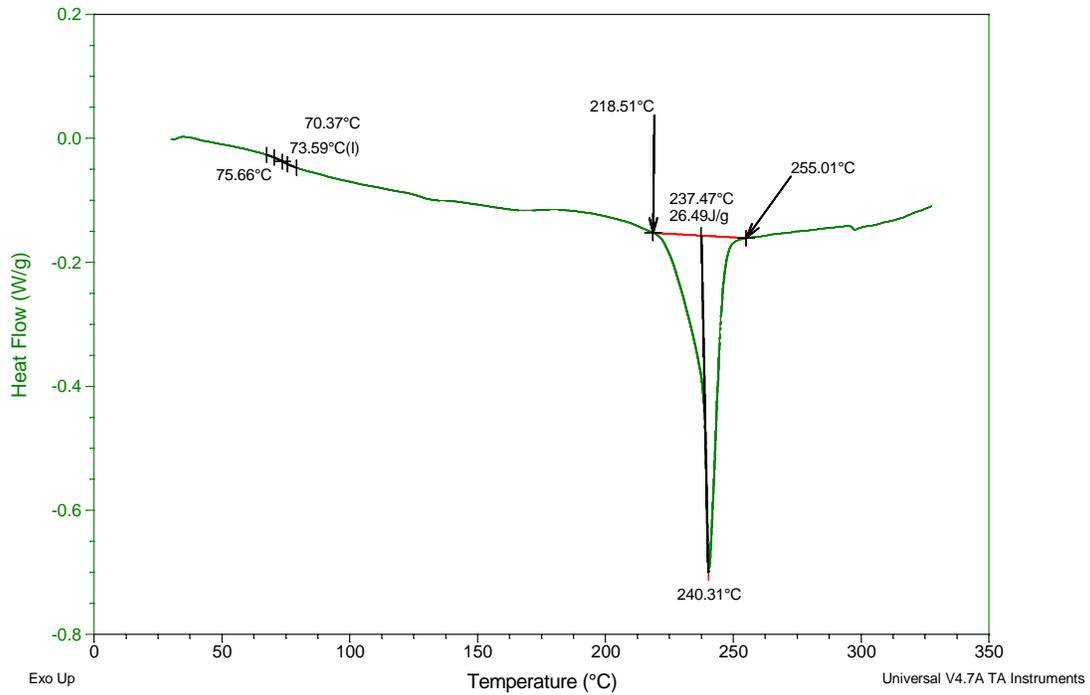
File: F:\DSC097.txt  
Operator: M.A. CANSECO  
Run Date: 24-Jul-2012 14:02  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET/PEN 90/10  
 Size: 11.1400 mg  
 Method: Heat/Cool/Heat

DSC

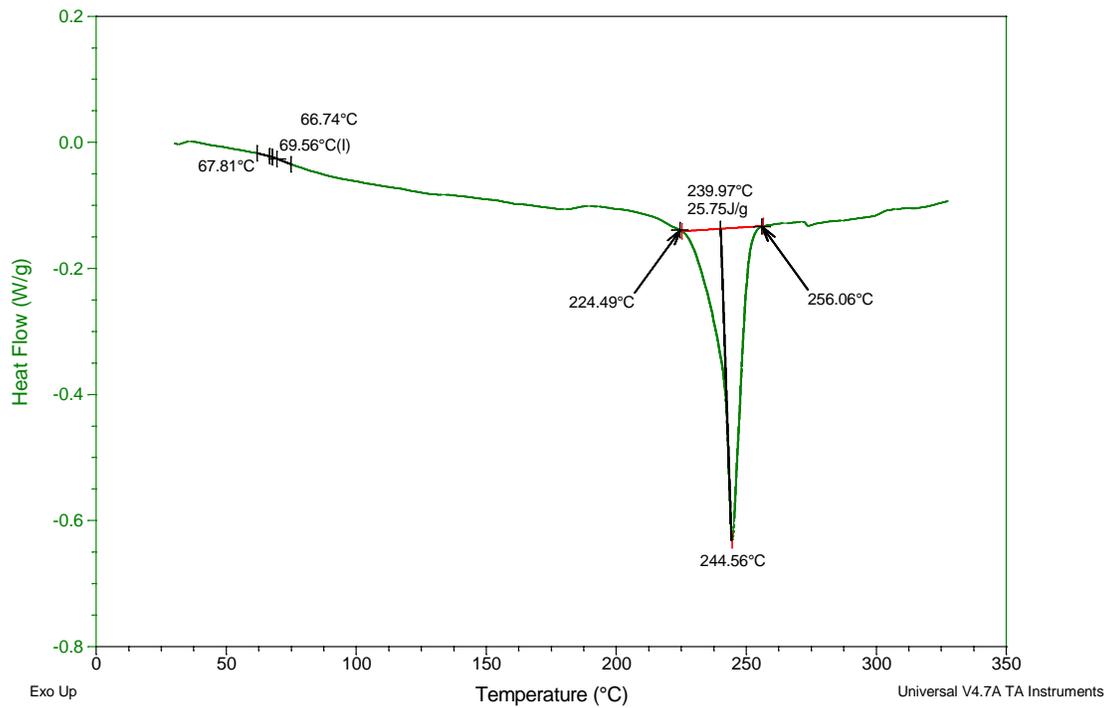
File: F:\DSC102.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 24-Jul-2012 20:05  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET/PEN 10 KHZ  
 Size: 16.2300 mg  
 Method: Heat/Cool/Heat

DSC

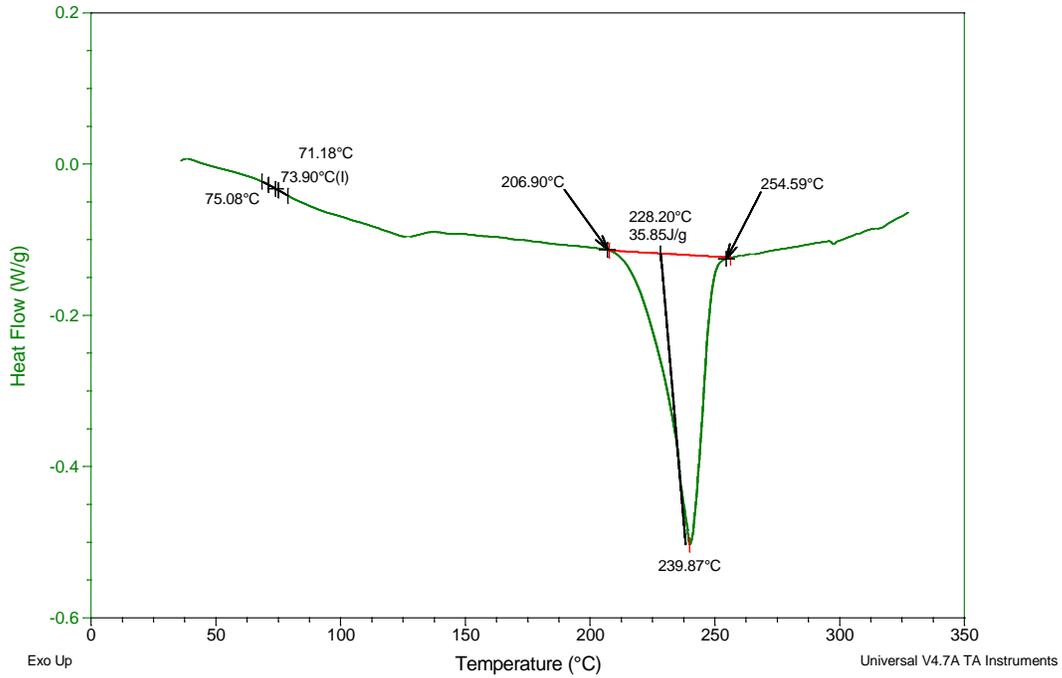
File: F:\DSC101.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 24-Jul-2012 20:00  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET/PEN 20 KHZ  
 Size: 13.3700 mg  
 Method: Heat/Cool/Heat

DSC

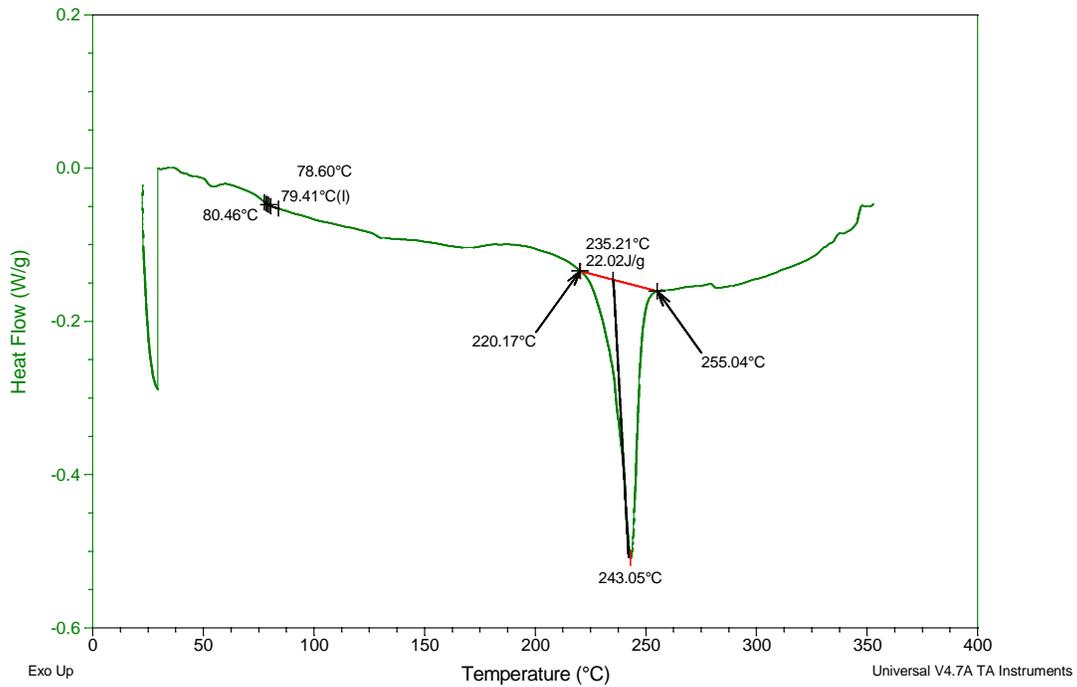
File: F:\DSC099.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 24-Jul-2012 18:01  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET PEN 30 KHS  
 Size: 16.9400 mg

DSC

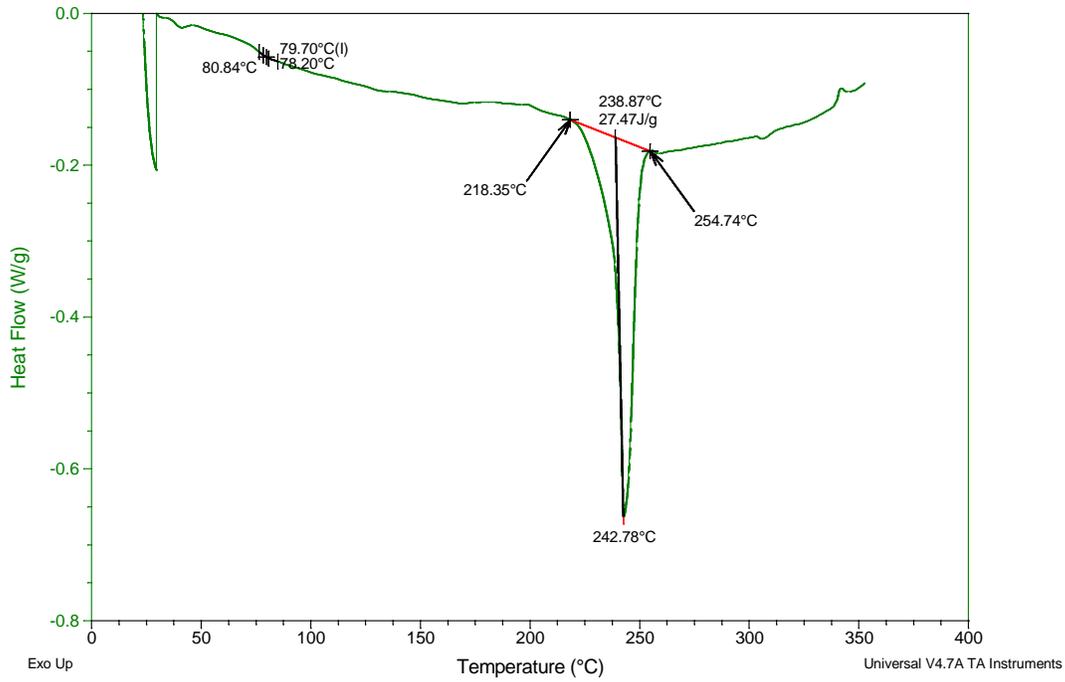
File: F:\IMDSC TG\DSC156.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 11-Sep-2012 10:03  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET PEN 40 KHS  
 Size: 14.7400 mg

DSC

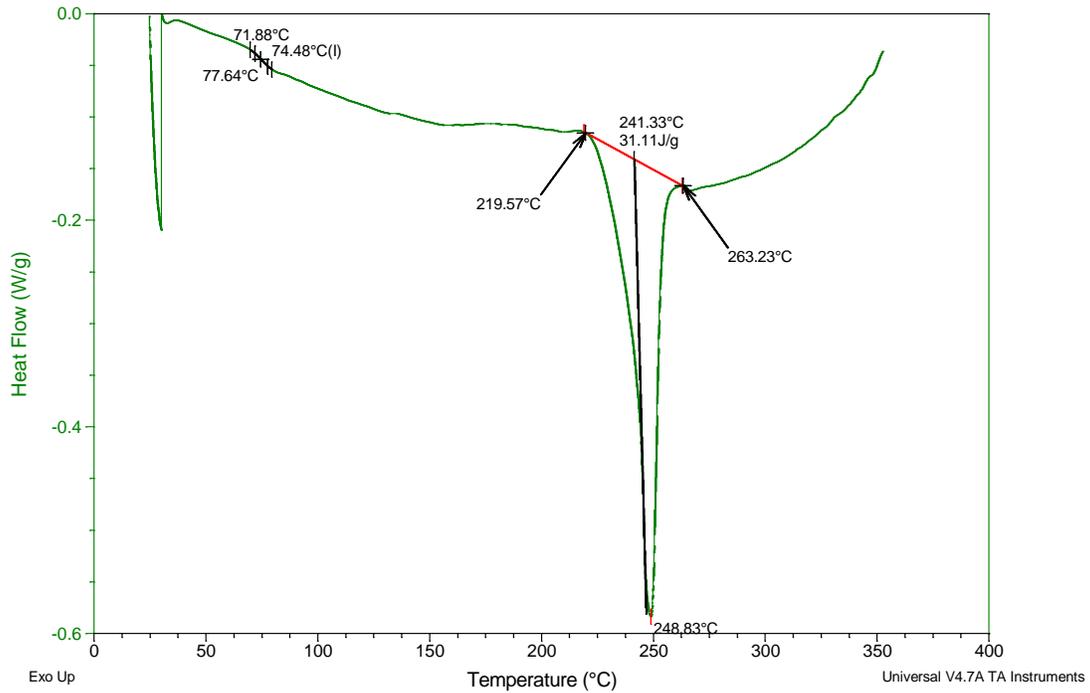
File: F:\MMDSC TG\DSC157.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 11-Sep-2012 11:00  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET PEN 50 KHS  
 Size: 15.2300 mg

DSC

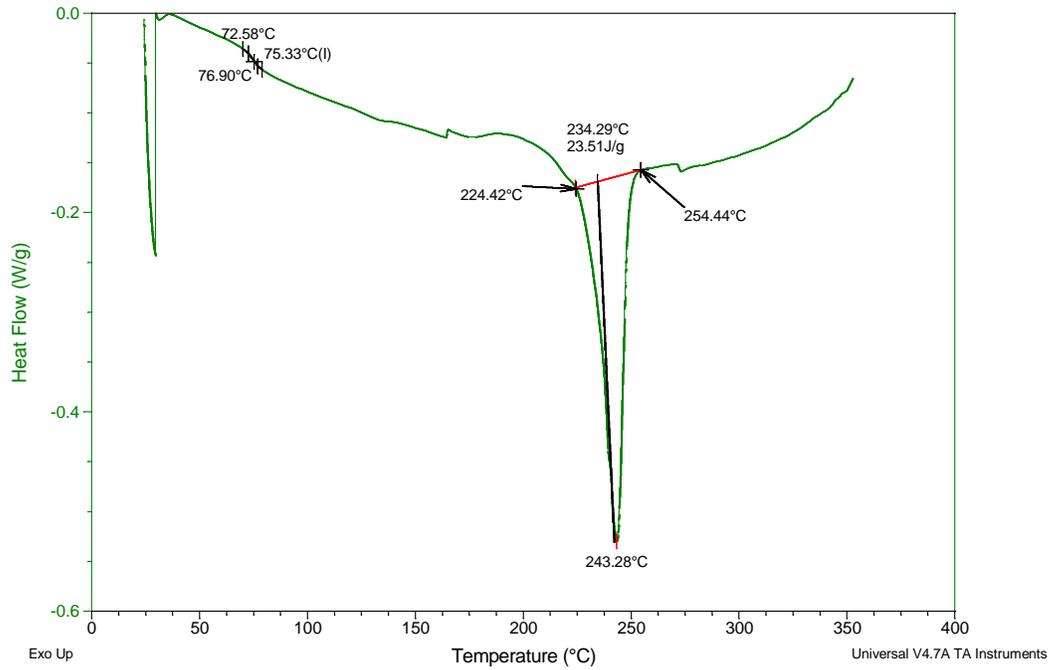
File: F:\MMDSC TG\DSC158.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 11-Sep-2012 12:00  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET PEN 60 KHS  
 Size: 13.4000 mg

DSC

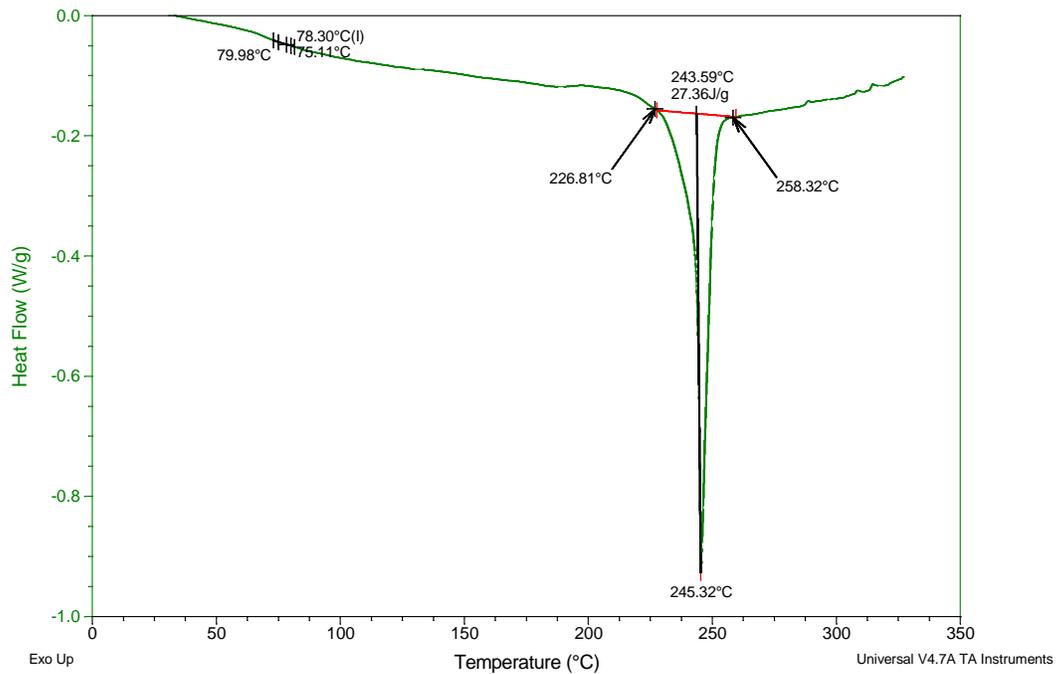
File: F:\IIMDSC TG\DSC159.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 11-Sep-2012 13:03  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET/PEN 2 PHR  
 Size: 15.1600 mg  
 Method: Heat/Cool/Heat

DSC

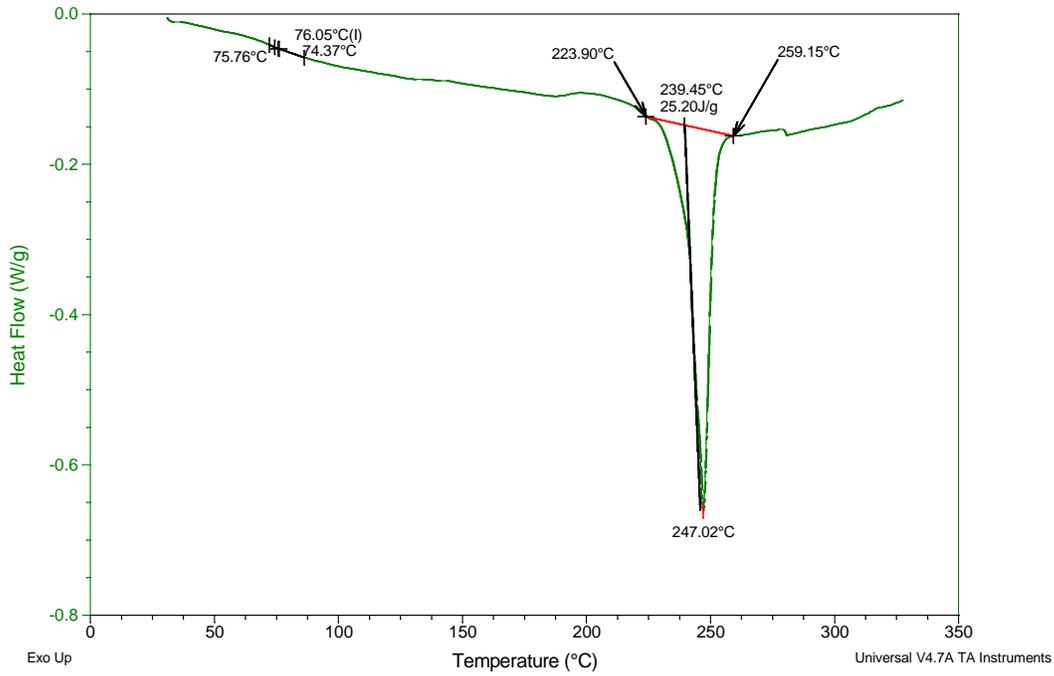
File: F:\DSC103.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 25-Jul-2012 10:03  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET/PEN 10 KHZ 2PHR  
 Size: 17.0700 mg  
 Method: Heat/Cool/Heat

DSC

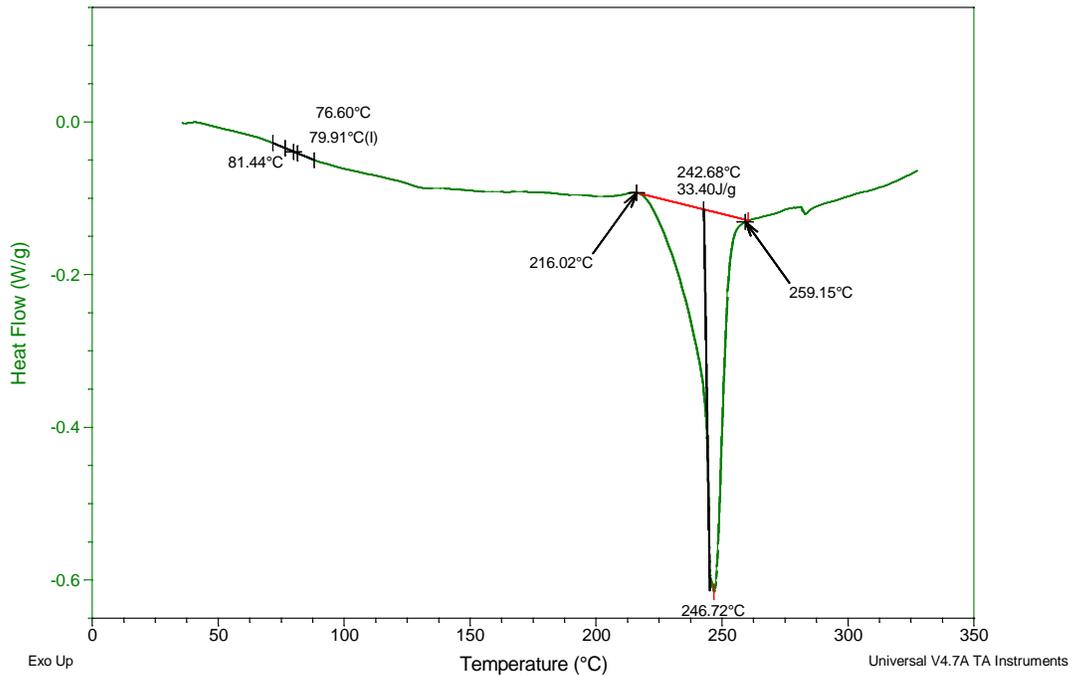
File: F:\DSC100.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 24-Jul-2012 19:02  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET/PEN 20 KHZ 2PHR  
 Size: 14.4400 mg  
 Method: Heat/Cool/Heat

DSC

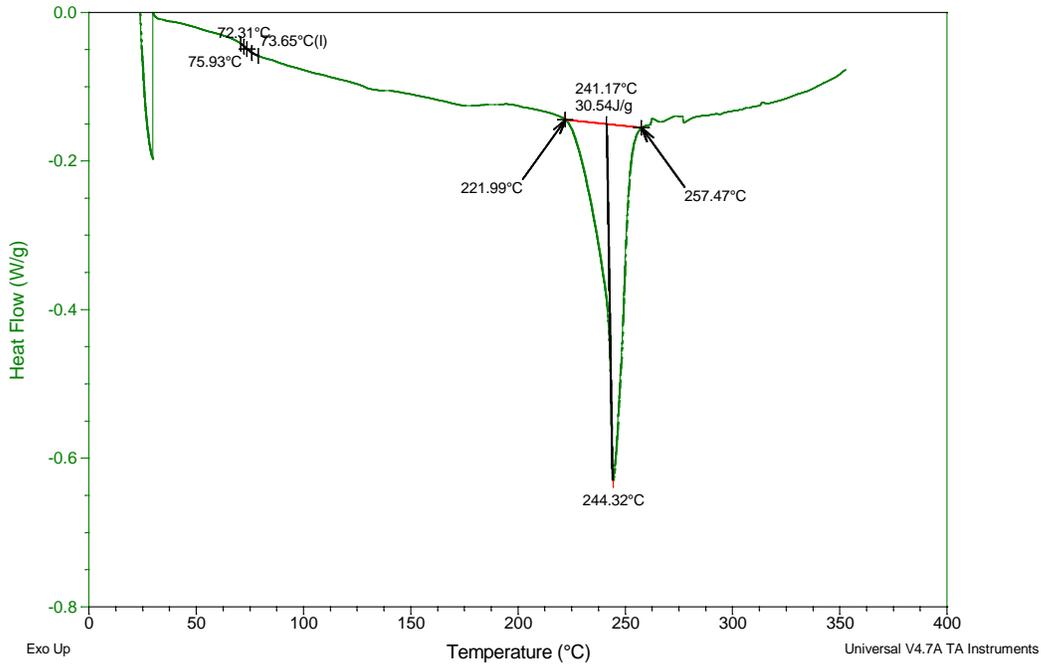
File: F:\DSC098.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 24-Jul-2012 17:01  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET PEN 30 KHZ 2PHR  
 Size: 25.8700 mg

DSC

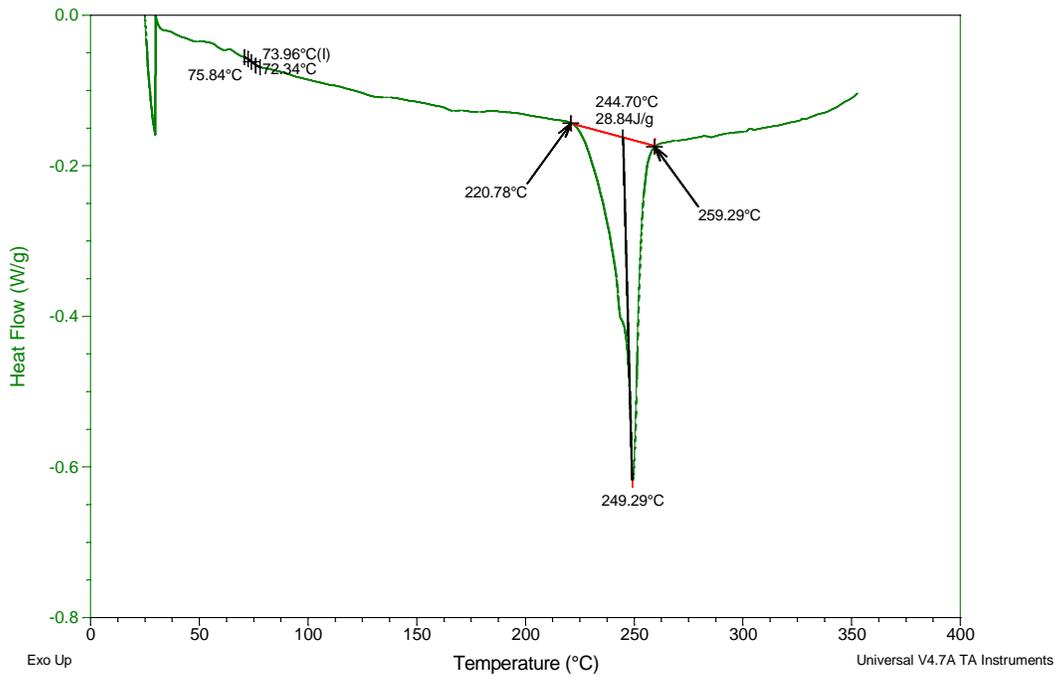
File: F:\MMDSC TG\DSC202.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 27-Sep-2012 15:03  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET PEN 40 KHZ 2PHR  
 Size: 27.4900 mg

DSC

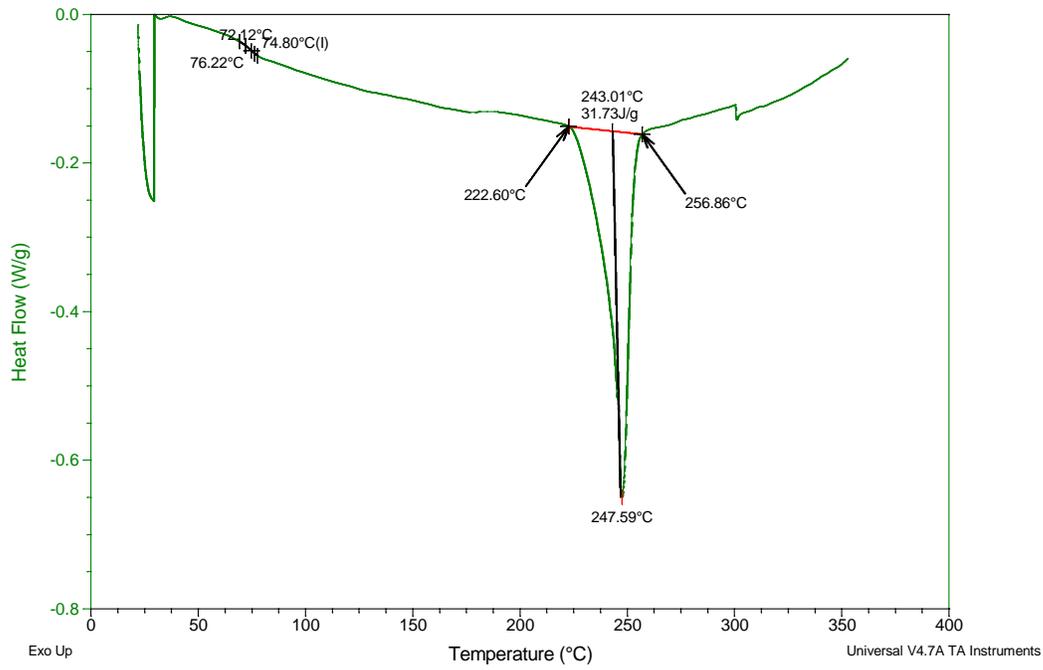
File: E:\MMDSC TG\DSC203.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 27-Sep-2012 19:56  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET PEN 50 KHZ 2PHR  
 Size: 16.9200 mg

DSC

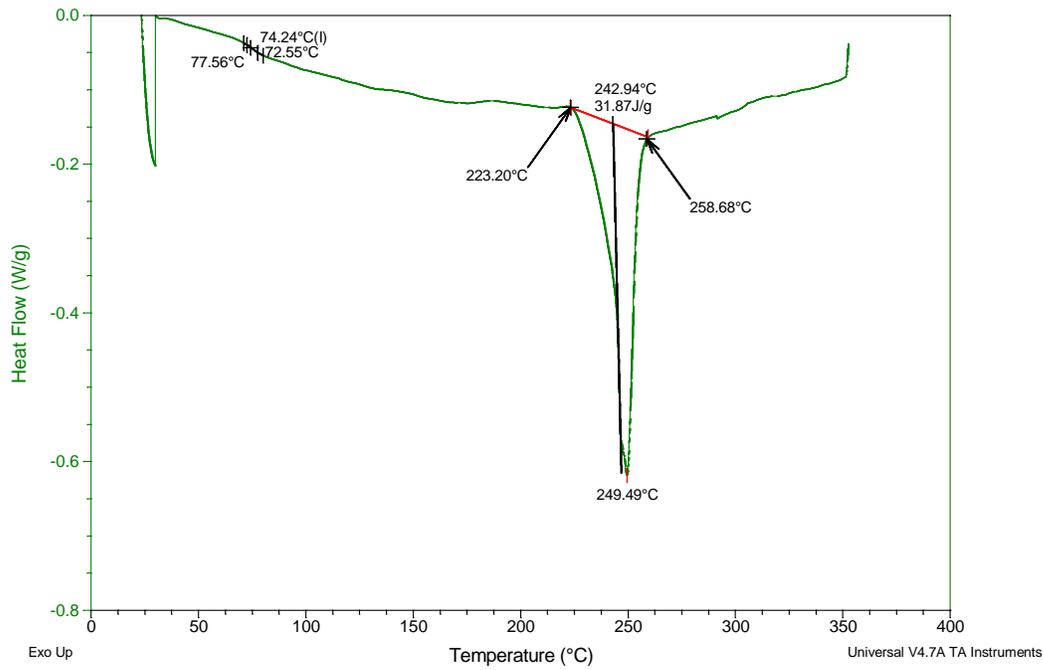
File: F:\MMDSC TGDSC201.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 27-Sep-2012 14:02  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA ASS PET PEN 60 KHZ 2PHR  
 Size: 21.9200 mg

DSC

File: F:\MMDSC TGDSC200.txt  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 27-Sep-2012 12:02  
 Instrument: 2910 MDSC V4.4E



## BIBLIOGRAFÍA

1. Jiang Li, Mei Liang, Shaoyun Guo, Vanda Kuthanová, Berenika Hausnerová, “ Linear viscoelastic properties of high-density polyethylene/polyamide-6 blends extruded in the presence of ultrasonic oscillations” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43, 1260-1269 (2005).
2. Guangshun Chen, Shaoyun Guo, Huilin Li, “Ultrasonic improvement of the compatibility and rheological behavior of high- density polyethylene/polystyrene blends” *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 23-32 (2002).
3. A. I. Isayev and Chang Kook Hong, “Novel ultrasonic process for In-situ copolymer formation and compatibilization of immiscible polymers” *Polymer Engineering and Science*, 43(1), 91-101(2003).
4. A. A. Vassiliou, K. Chirissafis, D.N. Bikiaris, “In situ prepared PET nanocomposites: Effect of organically modified montmorillonite and fumed silica nanoparticles on PET physical properties and thermal degradation kinetics” *Thermochimica Acta*, 500l, 21-29(2010).
5. Rosa M. Medina, D. Likhatchev, L. Alexandrova, A. Sánchez-Solís, O. Manero, “Mechanism and kinetics of transesterification in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) polymer blends ” *Polymer*, 45, 8517-8522 (2004).
6. Ho Wook Jun, Seung Hun Chae, Sang Soon Park, Hee Soo Myung, Seung Soon Im, “Relationship between sequence distribution and transesterification of PEN/PET random/block copolyesters” *Polymer*, 40, 1473-1480(1999).
7. Sriram R. Tharmapuram, Saleh A. Jabarin, “Processing characteristics of PET/PEN blends, part I: Extrusion and transesterification reaction kinetics” *Advances in Polymer Technology*, 22(2), 137-146(2003).
8. Ming Yin, Chuncheng Li, Guohu Guan, Xuepei Yuan, Dong Zhang and Yaonan Xiao, “In-situ synthesis of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sol-intercalated montmorillonite as polycondensation catalyst” *Polymer Engineering Science*, 49, 1562-1572(2009).
9. Kaan Gunes, Avraam I. Isayev, Xiaopeng Li, Chris Wesdemiotis, “Fast in situ copolymerization of PET/PEN blends by ultrasonically-aided extrusion” *Polymer*, 51, 1071-1081(2010).

10. Enciclopedia de la industria del plástico, Instituto Mexicano del Plástico, 2000, México.
11. R. T. Morrison and R.N. Boyd "Química Orgánica" 5ta ed. 1987, Ed. Addison Wesley Longman, Mexico.
12. Solomons T.W. G. "Química Orgánica" Ed. Limusa, México, 1992
13. Stephen Z. D. Cheng and Bernhard Wunderlich, "Glass transition and melting behavior of poly (ethylene-2,6-naphthalenedicarboxylate)" *Macromolecules*, 21(3), 789-797(1988).
14. Ben Duh, "solid-state polymerization of poly (ethylene 2,6- naphthalate)" *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 1075-1084(2007).
15. Mauricio Fermeglia, Paolo Cosoli, Marco Ferrone, Stefano Piccarolo, Giuseppe Mensitieri, Sabrina Prici, "PET/PEN blends of industrial interest as barrier materials. Part I. Many-scale molecular modeling of PET/PEN blends" *Polymer*, 47, 5979-5989(2006).
16. Yoshitsugu Maruhashi, "Primary structure and physical properties of poly (ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) resin blends" *polymer Engineering & Science*, 43(1), 169-179(2003).
17. Sriram R. Tharmapuram, Saleh A. Jabarin, "Processing characteristics of PET/PEN blends, part II: Rheology and degradation kinetics" *Advances and Polymer Technology*, 22(2), 147-154(2003).
18. Ahmed I. Abou-Kandil, Alan H. Windle, "The morphology of 50% PET/PEN random copolymer as revealed by high resolution scanning electron microscopy and X-ray diffraction" *Polymer*, 48, 4824-4836(2007).
19. Yu Shi, Saleh A. Jabarin, "Crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends" *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 23-37(2001).
20. Sriram R. Tharmapuram, Saleh A. Jabarin, "Processing characteristics of PET/PEN blends, part 3: Injection molding and free blow studies" *Advances in Polymer Technology*, 22 (2), 155-167(2003).
21. Feng Wang, Xiangfu Meng, Xinfeng Xu, Bin Wen, Zhongzhong Qian, Xiaowei Gao, Yanfen Ding, Shimin Zhang and Mingshu Yang, "Inhibited transesterification of PET/PBT blends filled with silica nanoparticles during melt processing" *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1397-1404(2008).

22. Javad Seyfi, Seyed-Hassan Jafari, Hossein Ali Khonakdar, Petr Saha and Vahabodin Goodarzi, "Investigating the role of transesterification on degradation behavior of phenoxy/poly(trimethylene terephthalate)/clay nanocomposites using thermal analysis techniques" *Thermochimica Acta*, 511, 59-66(2010).
23. O. Aso, J.I. Eguiazabal, J. Nazabal, "Influence of surface modification on the structure and properties of a nanosilica filled thermoplastic elastomer" *Composites Science and Technology*, 67, 2854-2863(2007).
24. Kai Chen, Charles A. Willkie, and Sergey Vyazovkin, "Nanoconfinement revealed in degradation and relaxation studies of two structurally different polystyrene-clay systems" *J. Phys. Chem. B*, 111(44), 12685-12692(2007).
25. Hakan Akat, Mehmet Atilla Tasdelen, Filip Du Prez, Yusuf Yagci, "synthesis and characterization of polymer/clay nanocomposites by intercalated chain transfer agent" *European Polymer Journal*, 44, 1949-1954(2008).
26. Hesam Ghasemi, Pierre J. Carreau, Musa R. Kamal and Jorge Uribe-Calderon, "Preparation and characterization of PET/clay nanocomposites by melt compounding" *Polymer Engineering & Science*, 51, 1178-1187(2011).
27. Mangesh D. Teli, Ravindra D. Kale, "Polyester nanocomposite fibers with improved flame retardancy and thermal stability" *Polymer Engineering Science*, 52, 1148-1154(2012).
28. David W. Litchfield, Donald G. Baird, Peter B. Rim, Chen Chen, "Improved mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites fibers" *Polymer Engineering & Science*, 50, 2205-2215(2010).
29. Sang-Soo Lee, Junkyung Kim, Min Park, Soonho Lim, Chul Rim Choe, "transesterification reaction of the BaSO<sub>4</sub>- filled PBT/PET blend" *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, 2589–2597 (2001).
30. Norio Kitadai, Tadashi Yokoyama, Satoru Nakashima, "In situ ATR-IR investigation of l-lysine adsorption on montmorillonite" *Journal of Colloid and Interface Science*, 338, 395-401 (2009).
31. García Garibay, Quintero Ramírez, López Munguía, "Biotecnología Alimentaria" 2004, Ed. Limusa, México.
32. Kaan Gunes and A. I. Isayev, "Ultrasonic treatment of PET/LCP blends during extrusion" *International Journal of Polymers and Technologies*, 1-15 (2009).

33. D. R. Franca, C.-K. Jen, K. T. Nguyen and R. Gendron, "Ultrasonic in-line monitoring of polymer extrusion" *Polymer Engineering and Science*, 40 (1), 82-94(2000).
34. Heng Lin, A. I. Isayev, "Ultrasonic treatment of polypropylene, polyamide 6, and their blends" *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2643-2653(2006).
35. Guangshun Chen, Shaoyun Guo, Huilin Li, "Ultrasonic improvement of rheological behavior of polystyrene" *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2451-2460 (2002).
36. Hyungsu Kim, Jae Wook Lee, "Effect of ultrasonic wave on the degradation of polypropylene melt and morphology of its blend with polystyrene" *Polymer*, 43, 2585-2589 (2002).
37. Jinyao Chen, Xiaolong Liu, Huilin Li, "Improvement in processability of metallocene polyethylene by ultrasound and binary processing aid" *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 1927-1935 (2007).
38. Yingzi Chen, Huilin Li, "Mechanism for effect of ultrasound on polymer melt in extrusion" *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, 1226-1233 (2007).
39. Yuntao Li, Jiang Li, Shaoyun Guo, Huilin Li, "Mechanochemical degradation kinetics of high-density polyethylene melt and its mechanism in the presence of ultrasonic irradiation" *Elsevier: Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 183-189 (2005).
40. Shaoyun Guo, Yuntao Li, Guangshun Chen and Hilin Li, "Ultrasonic improvement of rheological and processing behavior of LLDPE during extrusion" *Polymer International*, 52, 68-73 (2003).
41. Hong Wu, Shaoyun Guo, Guangshun Chen, Jia Lin, Wei Cheng, Hongtao Wang, "Ultrasonic oscillations effect on rheological and processing properties of metallocene-catalyzed linear low density polyethylene" *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1873-1878 (2003).
42. Abir S. Abdel-Naby, "Ultrasound assisted copolymerization of acrylonitrile with N-amino phenyl maleimides and N-amino phenyl 2,3 dimethyl maleimides" *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 1180-1185 (2012).
43. Steven M.T. "Polymer Chemistry: An Introduction", Oxford University, New York, 1990.

44. D. R. Askeland "Ciencia e Ingeniería de los Materiales" 3ra ed. 1998, Ed. International Thomson, México.
45. W. D. Callister, jr. "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales" Ed. Reverte.
46. Yuji Aoki, Lin Li, Toru Amari, Kumiko Hishimura, Yusuke Arashiro, "Dynamic mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends" *Macromolecules*, 32, 1923-1929(1999).
47. Yu Shi, Saleh A. Jabarin, "Glass-transition and melting behavior of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends" *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 11-23(2001).
48. Gang Wu, John A. Cuculo, "Structure and property studies of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene-2,6-naphthalate) melt blended fibres" *Polymer*, 40, 1011-1018(1999).
49. Terry D. Patchek, Saleh A. Jabarin, "Structure and morphology of PET/PEN blends" *Polymer*, 42, 8975-8985(2001).