

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
**UNIVERSIDAD
CATÓLICA**
DEL PERÚ

Síntesis, caracterización y propiedades mecánicas de resinas de poliéster insaturado a partir del reciclaje químico del poli(tereftalato de etileno)

Tesis para optar el Título de **Licenciada en Química**, que presenta la
bachiller:

Giulliana Jacqueline Tiravanti Beoutis

ASESOR: Dr. Javier Nakamatsu Kuniyoshi

Lima, noviembre del 2011

Resumen

El uso del poli(tereftalato de etileno), PET, como producto de consumo masivo se ha incrementado considerablemente en los últimos años y con ello la acumulación de sus desechos. Por ello, se ha puesto interés en estudiar el reciclaje químico de este material para la obtención de un monómero que se pueda emplear en la síntesis de poliésteres insaturados, material de importancia comercial.

Para ello, se despolimerizó desechos de botellas mediante glicólisis con etilenglicol (EG) para obtener el tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET. Se evaluó el efecto de la cantidad de catalizador (acetato de cinc) y el tiempo de reacción sobre el rendimiento. Se alcanzó un rendimiento máximo de 82 % al emplear 0,7 % (w/w) de catalizador y 3 horas de reacción. El BHET se caracterizó por espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ e IR.

Con el BHET obtenido de la despolimerización se sintetizaron varios poliésteres insaturados utilizando otros glicoles, anhídrido maleico y anhídrido ftálico o ácido adípico en presencia de los catalizadores $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y Sb_2O_3 . La reacción de polimerización se monitoreó mediante la medición del número ácido y se verificó por $^1\text{H-RMN}$ y COSY. Los pesos moleculares de los poliésteres formados se determinaron mediante el análisis de grupos terminales (número ácido y número hidroxilo). Se sintetizaron poliésteres insaturados con BHET, etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), propilenglicol (PG), 1,4-butanodiol (Butdiol) y 2-etil-1,3-hexanodiol (EtHexdiol) de pesos moleculares entre 476 y 828 g/mol. Se logró asignar las señales de los espectros RMN con las estructuras respectivas para los poliésteres de DEG, EG y Butdiol. Se encontró que se produce la isomerización de *cis* a *trans* en el alqueno y la razón de isomerización *trans/cis* se favorece en el orden de $\text{DEG} < \text{Butdiol} < \text{EG} < \text{PG} < \text{EtHexdiol}$.

Se prepararon probetas a partir del entrecruzamiento de cada poliéster con estireno en presencia de peróxido de metiletilcetona y 2-etilhexanoato de cobalto para formar una matriz entrecruzada. Se observó que el proceso de curado es afectado por la presencia de oxígeno pues no logra completarse. Sin embargo, al trabajar bajo atmósfera de N_2 esto no ocurre. Un mayor porcentaje de isómeros *trans* en el poliéster también mejora el proceso de curado. Finalmente, se analizó la densidad y la resistencia a la compresión de las resinas curadas. Se determinó que la densidad de las probetas se encuentra en el rango de 1,16 a 1,38 g/mL y sigue el orden de glicoles EtHexdiol < PG < DEG < EG. La resistencia a la compresión se incrementa conforme aumenta el peso molecular de los poliésteres. La resistencia más alta obtenida fue de 99,537 MPa para el poliéster compuesto por EG, anhídrido maleico y ftálico.

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE LICENCIADA EN QUIMICA

TÍTULO : "Síntesis, caracterización y propiedades mecánicas de resinas de poliéster insaturado a partir del reciclaje químico del poli(tereftalato de etileno)."

ÁREA : Polímeros

ASESOR : Dr. Javier Nakamatsu Kuniyoshi

ALUMNA : Giulliana Tiravanti Beoutis

CÓDIGO : 20060293.2

FECHA : 4 de octubre de 2011

NUMERO : 175



DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:

El uso de botellas descartables de poli(tereftalato de etileno), PET, se ha incrementado considerablemente en los últimos años debido a su facilidad de almacenamiento y buenas características como recipiente portable. Sin embargo, la acumulación de desechos de este material genera un serio problema ambiental debido a que no son biodegradables.

El reciclaje químico aparece como solución a este problema y lleva a la despolimerización del polímero. Los productos obtenidos de estas reacciones pueden ser empleados posteriormente como materia prima en la producción del mismo PET u otros materiales, como son las resinas de poliésteres insaturados. Estas resinas son materiales termoestables de bajo costo y muy resistentes. Se componen de cadenas lineales que contienen insaturaciones y un monómero olefínico, al reaccionar ambos componentes en presencia de un acelerador e iniciador forman una matriz sólida entrecruzada.

En esta investigación se estudiará la glicólisis de desechos de PET con etilenglicol para la obtención del monómero tereftalato de bis(2-hidroxietileno). Luego, se realizará la síntesis de poliésteres insaturados en base a este monómero con diversos glicoles, anhídrido ftálico, ácido adípico y anhídrido maleico. Los productos se caracterizarán mediante técnicas espectroscópicas como la resonancia magnética nuclear. Finalmente, se curarán las resinas con estireno y se evaluarán las propiedades mecánicas de los productos para determinar el efecto de su composición.

Máximo: 100 páginas

FIRMA DEL ASESOR: 

FIRMA DEL COORDINADOR: 



Agradecimientos

Quisiera agradecer al Dr. Javier Nakamatsu Kuniyoshi por permitirme ser parte de su grupo de investigación y por la confianza que depositó en mi.

Agradezco de manera especial a Mariela Elgegren por ser una muy buena amiga y compañera de laboratorio, por calmarme, tenerme paciencia en momentos de estrés y por estar en todos los momentos que la necesité. Al Ing. Alex Nieva por su ayuda y paciencia con todas las muestras que llevé al laboratorio de RMN y por introducirme al uso del \LaTeX . Además, un agradecimiento especial porque me brindó siempre su apoyo y confianza.

A Katherine Requejo, a Bruno Ortiz y a Manuel Otero, por su amistad y apoyo cuando el tiempo me quedaba corto. A Florian Wagner por provisionar BHET para todas mis reacciones y por haberle dado al laboratorio más calidez durante su estadía. Y en general, a todos los miembros del laboratorio de investigación 6.

Finalmente y no menos importante, agradezco a mi mis padres y a mi abuelita por siempre tener fe en mi y por tratar de entenderme. También a mis buenos amigos Caro, Lesly, Ernesto y todos aquellos que no he tenido tiempo para mencionar pero que siempre tengo presentes.

Índice

| | |
|--|-----------|
| Resumen | I |
| Tema de Tesis | III |
| Agradecimientos | IV |
| Índice | V |
| Índice de figuras | IX |
| Índice de tablas | XIII |
| Abreviaturas | XV |
| 1. Marco Teórico | 1 |
| 1.1. Introducción | 1 |
| 1.2. Poli(tereftalato de etileno), PET | 3 |
| 1.2.1. Reciclaje del PET | 5 |
| 1.2.2. Reciclaje químico del PET | 6 |
| 1.3. Resinas de poliésteres insaturados | 10 |
| 1.3.1. Materias primas | 10 |
| 1.3.2. Síntesis del poliéster y entrecruzamiento de la matriz polimérica | 12 |
| 1.3.3. Determinación del peso molecular de las resinas de poliéster insaturados | 18 |
| 1.3.4. Aplicaciones de las resinas de poliésteres insaturados | 19 |
| 2. Parte Experimental | 21 |
| 2.1. Reactivos y equipos | 21 |

| | |
|--|-----------|
| 2.1.1. Reactivos | 21 |
| 2.1.2. Equipos | 22 |
| 2.2. Metodología | 22 |
| 2.2.1. Despolimerización del PET | 22 |
| 2.2.2. Síntesis y caracterización del poliéster insaturado | 23 |
| 2.2.3. Curado de la resina de poliéster insaturado | 25 |
| 2.2.4. Análisis de propiedades mecánicas | 26 |
| 3. Resultados y discusiones | 27 |
| 3.1. Despolimerización del PET | 27 |
| 3.2. Síntesis del poliéster insaturado | 32 |
| 3.2.1. Síntesis de poliésteres insaturados de dietilenglicol | 34 |
| 3.2.2. Síntesis de poliésteres insaturados de etilenglicol | 36 |
| 3.2.3. Síntesis de poliésteres insaturados de propilenglicol | 38 |
| 3.2.4. Síntesis de poliésteres insaturados de 1,4-butanodiol | 40 |
| 3.2.5. Síntesis de poliésteres insaturados de 2-etil-1,3-hexanodiol | 41 |
| 3.2.6. Determinación del peso molecular de los poliésteres | 43 |
| 3.3. Caracterización del poliéster insaturado | 45 |
| 3.3.1. Análisis de espectros RMN de poliésteres de dietilenglicol | 46 |
| 3.3.2. Análisis de espectros RMN de poliésteres de etilenglicol | 55 |
| 3.3.3. Análisis de espectros RMN de poliésteres de propilenglicol | 60 |
| 3.3.4. Análisis de espectros RMN de poliésteres de 1,4-butanodiol | 64 |
| 3.3.5. Análisis de espectros RMN de poliésteres de 2-etil-1,3-hexanodiol | 72 |
| 3.3.6. Análisis del grado de isomerización de los poliésteres | 80 |
| 3.4. Curado de la resina de poliéster insaturado | 82 |

| | |
|---|------------|
| 3.5. Análisis de propiedades mecánicas | 84 |
| 4. Conclusiones | 88 |
| 5. Recomendaciones | 90 |
| Anexos | 96 |
| A. Espectro ¹H-RMN del DEG | 96 |
| B. Espectro ¹H-RMN del MA | 97 |
| C. Espectro ¹H-RMN del phA | 98 |
| D. Espectro COSY del poliéster DEG-MA | 99 |
| E. Espectro COSY de la mezcla de DEG-phA | 100 |
| F. Espectro COSY del poliéster de DEG-MA-phA | 101 |
| G. Espectro COSY del poliéster de DEG-MA-phA-BHET | 102 |
| H. Espectro ¹H-RMN de la mezcla de BHET-phA | 103 |
| I. Espectro ¹H-RMN del EG | 104 |
| J. Espectro COSY del poliéster de EG-MA-phA | 105 |
| K. Espectro COSY del poliéster de EG-MA-phA-BHET | 106 |
| L. Espectro ¹H-RMN del PG | 107 |
| M. Espectro COSY del poliéster de PG-MA-phA | 108 |
| N. Espectro COSY del poliéster de PG-MA-phA-BHET | 109 |

| | |
|---|-----|
| Ñ. Espectro ^1H -RMN del Butdiol | 110 |
| O. Espectro HSQC del Butdiol | 111 |
| P. Espectro COSY de la mezcla de Butdiol-MA | 112 |
| Q. Espectro COSY de la mezcla de Butdiol-phA | 113 |
| R. Espectro COSY del poliéster de Butdiol-MA-phA | 114 |
| S. Espectro COSY del poliéster de Butdiol-MA-phA-BHET | 115 |
| T. Espectro ^1H -RMN del EtHexdiol | 116 |
| U. Espectro COSY de la mezcla de EtHexdiol-MA | 117 |
| V. Espectro COSY de la mezcla de EtHexdiol-phA | 118 |
| W. Espectro COSY del poliéster de EtHexdiol-MA-phA | 119 |
| X. Espectro COSY del poliéster de EtHexdiol-MA-phA-BHET | 120 |
| Y. Informe de resistencia a la compresión realizado por el laboratorio No.1 de ensayo de materiales de la Universidad Nacional de Ingeniería | 121 |

Índice de figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 1. | Estructura del PET. | 3 |
| 2. | Reacciones de producción del PET. | 4 |
| 3. | Metanólisis del PET. | 7 |
| 4. | Hidrólisis del PET. | 7 |
| 5. | Glicólisis del PET. | 8 |
| 6. | Estructura de la cadena de un poliéster insaturado. | 10 |
| 7. | Formación de ésteres intermediarios con MA y phA. | 13 |
| 8. | Formación del poliéster | 13 |
| 9. | Resina entrecruzada de poliéster, donde n generalmente es 3. | 15 |
| 10. | Mecanismo radicalario de acción del iniciador y catalizador en el proceso de curado. | 15 |
| 11. | Reacción de despolimerización del PET. | 27 |
| 12. | TLC de sílica gel en cloroformo:etanol (9:1), del BHET y del dímero. . . | 29 |
| 13. | Espectro ¹ H-RMN de BHET (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 30 |
| 14. | Espectro ¹ H-RMN del dímero del BHET (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 31 |
| 15. | Espectro IR del BHET (pastillas de KBr). | 31 |
| 16. | Anhidridos y diácidos empleados en la síntesis de los poliésteres. . . . | 32 |
| 17. | Glicoles empleados en la síntesis de los poliésteres. | 33 |
| 18. | Reacción de la síntesis de poliésteres insaturados. | 33 |
| 19. | Número ácido vs. tiempo para los poliésteres insaturados de DEG. . . . | 34 |
| 20. | Número ácido vs. tiempo para los poliésteres insaturados de EG. | 37 |
| 21. | Número ácido vs. tiempo para los poliésteres insaturados de PG. | 39 |
| 22. | Número ácido vs. tiempo para los poliésteres insaturados de Butdiol. . . | 40 |

| | |
|--|----|
| 23. Número ácido vs. tiempo para los poliésteres insaturados de EtHexdiol. | 42 |
| 24. Mecanismo de acetilación del poliéster con NMIM. | 44 |
| 25. Espectro ¹ H-RMN del poliéster de DEG-MA (acetona-d ₆ , 300 MHz). . . | 47 |
| 26. Ampliación del espectro COSY del poliéster de DEG-MA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 48 |
| 27. Espectro ¹ H-RMN de la mezcla de reacción de DEG-phA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 48 |
| 28. Ampliación del espectro COSY de la mezcla de reacción de DEG-phA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 49 |
| 29. Espectro ¹ H-RMN del poliéster de DEG-MA-phA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 51 |
| 30. Esquema de la isomerización MA y su correlación en el espectro de ¹ H-RMN de poliéster (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 52 |
| 31. Espectro ¹ H-RMN del poliéster de DEG-MA-phA-BHET (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 53 |
| 32. Ampliación del espectro COSY del poliéster de DEG-MA-phA-BHET (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 55 |
| 33. Espectro ¹ H-RMN del poliéster de EG-MA (acetona-d ₆ , 300 MHz). . . . | 56 |
| 34. Espectro ¹ H-RMN del poliéster de EG-MA-phA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 57 |
| 35. Ampliación del espectro COSY del poliéster de EG-MA-phA (acetona- d ₆ , 300 MHz). | 58 |
| 36. Espectro ¹ H-RMN del poliéster de EG-MA-phA-BHET (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 59 |
| 37. Región de interés del espectro COSY del poliéster de EG-MA-phA- BHET (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 59 |
| 38. Espectro ¹ H-RMN del poliéster de PG-MA-phA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 61 |

| | |
|--|----|
| 39. Región de interés de espectro COSY del poliéster de PG-MA-phA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 62 |
| 40. Espectro ¹ H-RMN del poliéster de PG-MA-phA-BHET (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 64 |
| 41. Región de interés de espectro COSY del poliéster de PG-MA-phA-BHET (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 64 |
| 42. Espectro ¹ H-RMN de la mezcla de reacción de Butdiol-MA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 66 |
| 43. Espectro ¹ H-RMN de la mezcla de reacción de Butdiol-phA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 67 |
| 44. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de Butdiol-phA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 69 |
| 45. Espectro ¹ H-RMN del poliéster de Butdiol-MA-phA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 69 |
| 46. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de Butdiol-MA-phA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 70 |
| 47. Espectro ¹ H-RMN del poliéster de Butdiol-MA-phA-BHET (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 71 |
| 48. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de Butdiol-MA-phA-BHET (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 72 |
| 49. Espectro ¹ H-RMN de la mezcla de reacción de EtHexdiol-MA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 73 |
| 50. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de EtHexdiol-MA (acetona-d ₆ , 300 MHz). | 74 |

| | |
|--|----|
| 51. Espectro ^1H -RMN de la mezcla de reacción de EtHexdiol-phA (acetona- d_6 , 300 MHz). | 75 |
| 52. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de EtHexdiol-phA (acetona- d_6 , 300 MHz). | 77 |
| 53. Espectro ^1H -RMN del poliéster de EtHexdiol-MA-phA (acetona- d_6 , 300 MHz). | 77 |
| 54. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de EtHexdiol-MA-phA (acetona- d_6 , 300 MHz). | 79 |
| 55. Espectro ^1H -RMN del poliéster de EtHexdiol-MA-phA-BHET (acetona- d_6 , 300 MHz). | 79 |
| 56. Mecanismo de inhibición de la polimerización radicalaria por el oxígeno. | 83 |

Índice de tablas

| | | |
|-----|---|----|
| 1. | Propiedades físicas y químicas del PET (Adaptada de Awaja, 2005) [10]. | 5 |
| 2. | Componentes de los poliésteres insaturados sintetizados. | 24 |
| 3. | Rendimientos del BHET. | 27 |
| 4. | Características y propiedades de los poliésteres de DEG. | 35 |
| 5. | Características y propiedades de los poliésteres de EG. | 38 |
| 6. | Características y propiedades de los poliésteres de PG. | 39 |
| 7. | Características y propiedades de los poliésteres de Butdiol. | 41 |
| 8. | Características y propiedades de los poliésteres de EtHexdiol | 42 |
| 9. | Pesos moleculares de los poliésteres sintetizados. | 44 |
| 10. | Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura del poliéster de DEG-MA. | 47 |
| 11. | Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura de la reacción entre DEG-phA. | 49 |
| 12. | Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura del poliéster de DEG-MA-phA. | 51 |
| 13. | Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura del poliéster DEG-MA-phA-BHET. | 54 |
| 14. | Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura del poliéster de EG-MA. | 56 |
| 15. | Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura del poliéster de EG-MA-phA. | 58 |
| 16. | Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura del poliéster PG-MA-phA. | 62 |

| | |
|--|----|
| 17. Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura de la reacción de Butdiol-MA. | 66 |
| 18. Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura de la reacción de Butdiol-phA. | 68 |
| 19. Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura del poliéster Butdiol-MA-phA. | 70 |
| 20. Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura de la mezcla de EtHexdiol-MA. | 74 |
| 21. Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura de la reacción de EtHexdiol-phA. | 76 |
| 22. Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura del poliéster EtHexdiol-MA-phA. | 78 |
| 23. Isomerización cis-trans en los poliésteres sintetizados en base a las áreas de las señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ | 81 |
| 24. Características del curado de las resinas de DEG curadas. | 82 |
| 25. Características del curado de las resinas de EG, PG, Butdiol y EtHexdiol. | 84 |
| 26. Propiedades mecánicas de las resinas curadas. | 86 |

Abreviaturas

| | |
|-------------------------------|--|
| AA | ácido adípico |
| BHET | tereftalato de bis(2-hidroxietileno) |
| Butdiol | 1,4-butanodiol |
| COOH_{muestra} | mmoles de grupos ácidos medidos en la muestra |
| COSY | Correlated Spectroscopy (Espectroscopia de correlación) |
| DEG | dietilenglicol |
| DMT | tereftalato de dimetilo |
| EG | etilenglicol |
| EtHexdiol | 2-etil-1,3-hexanodiol |
| HSQC | Heteronuclear Single Quantum Correlation (Espectroscopia de correlación heteronuclear entre los núcleos ¹ H y ¹³ C) |
| IR | infrarrojo |
| MA | anhidrido maleico |
| MEKP | peróxido de metiletilcetona |
| m_{muestra} | masa de la alícuota |
| MW | peso molecular promedio en número |
| NMIM | N-metilimidazol |
| No. COOH | número ácido |
| No. OH | número hidroxilo |
| OH_{blanco} | mmoles de grupos hidroxilo medido en el blanco |

| | |
|------------------------------|---|
| OH _{muestra} | mmoles de grupos hidroxilo medido en la muestra |
| PET | poli(tereftalato de etileno) |
| PG | propilenglicol |
| phA | anhidrido ftálico |
| R_f | factor de retención |
| RMN | resonancia magnética nuclear |
| TLC | cromatografía de capa fina |
| TPA | ácido tereftálico |
| V_{KOH} | volumen gastado de KOH |
| (v/v) | relación en volumen |
| (w/w) | relación en peso |

1. Marco Teórico

1.1. Introducción

La utilización del poli(tereftalato de etileno), PET, como recurso en la manufactura de productos para consumo masivo como las botellas de plástico ha aumentado de manera considerable. Estudios realizados en el año 2007 indican que el consumo mundial anual de botellas de PET fue de aproximadamente 10 millones de toneladas, con un crecimiento de 15% cada año [1]. Las botellas, luego de ser usadas, son descartados por el consumidor y se convierten en desechos. Estos desechos son generados en gran cantidad y, al no ser degradables, se acumulan y generan un serio problema ambiental [2, 3].

El PET es un poliéster termoplástico semicristalino considerado uno de los plásticos más versátiles debido a su amplia variedad de aplicaciones. Entre ellas, tenemos la manufactura de fibras, películas fotográficas y varios tipos de empaques como contenedores de cosméticos, detergentes, productos farmacéuticos y botellas de bebidas [4]. En las últimas décadas, las botellas de PET han reemplazado, casi en su totalidad, el uso de botellas de vidrio debido a su estabilidad química, poco peso y facilidad de almacenamiento. Es por esta alta demanda que su producción se ha incrementado considerablemente [1, 2].

Ante la gran acumulación de desechos de PET, se ve como necesidad encontrar métodos para su reciclaje. Uno de estos métodos es el reciclaje químico que implica una reacción de despolimerización que lleva a la formación de monómeros u oligómeros que sirven como materias primas para la producción de otros materiales. Se ha puesto interés en la glicólisis pues esta forma monómeros útiles para producir resinas de poliésteres insaturados, espumas y recubrimientos de poliuretanos, co-

poliésteres entre otros [4–7].

Las resinas de poliésteres insaturados son de gran importancia comercial debido a que son termoestables, de buenas propiedades mecánicas y de bajo costo. Una de las aplicaciones más importantes de los poliésteres insaturados es su uso como materiales reforzados con fibras de vidrio o carbono. Esto permite la formación de una matriz rígida con buena resistencia al impacto, aproximadamente 50 veces respecto a otros materiales [6, 9].

Esta tesis desarrolla una alternativa de reciclaje químico que plantea la síntesis de nuevas resinas de poliésteres insaturados, basados en el monómero proveniente de la glicólisis del PET, que posean propiedades comparables que las de sus análogos comerciales. A lo largo de esta investigación se despolimerizó el PET proveniente de desechos de botellas descartables, por el método de glicólisis con etilenglicol (EG) para obtener el monómero tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno), BHET. Se optimizó esta reacción mediante la variación de la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción con el fin de obtener el monómero puro y con buen rendimiento. Luego, se sintetizaron varios poliésteres insaturados tomando como materia prima el BHET en conjunto con otro glicol, anhídridos o ácidos saturados (anhídrido ftálico y ácido adípico) e insaturados (anhídrido maleico). Estos se caracterizaron mediante análisis de grupos terminales para calcular su peso molecular promedio y por la técnica espectroscópica de resonancia magnética nuclear (RMN). Luego, se entrecruzaron con estireno en presencia de un acelerador e iniciador y se midieron propiedades mecánicas como la densidad y la resistencia a la compresión de las resinas una vez curadas. Se analizó el efecto de la composición, es decir el efecto de los diácidos/anhídridos saturados y los glicoles como EG, dietilenglicol (DEG), propilenglicol (PG), 1,4-butanodiol (Butdiol), 2-etil-1,3-hexanodiol (EtHexdiol) y el BHET sobre los tiempos de reacción,

viscosidad observable del poliéster producido, el grado de isomerización *cis* a *trans* de las insaturaciones y las características finales de las resinas entrecruzadas.

1.2. Poli(tereftalato de etileno), PET

El PET es uno de los polímeros más importantes en la industria plástica y además es uno de los más versátiles debido al gran número de aplicaciones que posee, desde fibras, contenedores de cosméticos, hasta las muy difundidas botellas de plástico. Su importancia radica principalmente en su alta resistencia al impacto, resistencia química, claridad, impermeabilidad frente a moléculas como CO₂, estabilidad térmica y transparencia [3, 4, 10]. La estructura de este polímero se presenta en la figura 1 [10, 11].

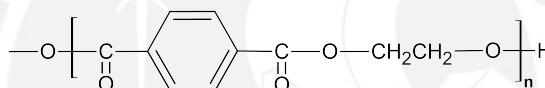


Figura 1. Estructura del PET.

En la década de 1950 la manufactura industrial del PET se popularizó. Las primeras empresas que se dedicaron a esta tarea comercialmente fueron Akso Chemie, en Europa; DuPont, en Estados Unidos, y Teijin, en Japón [11]. En la actualidad existen muchas compañías que producen este polímero como Imperial Chemical Industries, Du Pont de Nemours & Co., entre otras [10].

La producción industrial de PET se puede iniciar mediante dos métodos. El primero, involucra una reacción de esterificación entre ácido tereftálico (TPA) y EG a temperaturas de 240-260 °C y presiones de 300 a 500 kPa. La segunda y más utilizada, es una reacción de transesterificación entre el tereftalato de dimetilo (DMT) y el EG a temperaturas alrededor de 180 - 210 °C. De ambos procesos se obtiene el BHET,

que posteriormente se pre-polimeriza a 250 - 280 °C y 2 a 3 kPa hasta un grado de polimerización de 30 (Figura 2). Finalmente, se polimeriza a 270 - 285 °C y entre 50 y 100 Pa. El poliéster obtenido de esta reacción aún posee bajos pesos moleculares por lo que solo cumple con las características para su aplicación como fibra. Se requiere de una polimerización de estado sólido con temperaturas entre 200 - 240 °C y 100 kPa durante 15 a 20 horas para obtener PET de alta calidad (grado de polimerización de 150) como el que se emplea en las botellas [10, 11]. Comercialmente, este polímero presenta gran variación en sus propiedades, que depende del uso final para el que ha sido destinado. Sus propiedades más importantes se presentan en la tabla 1 [10].

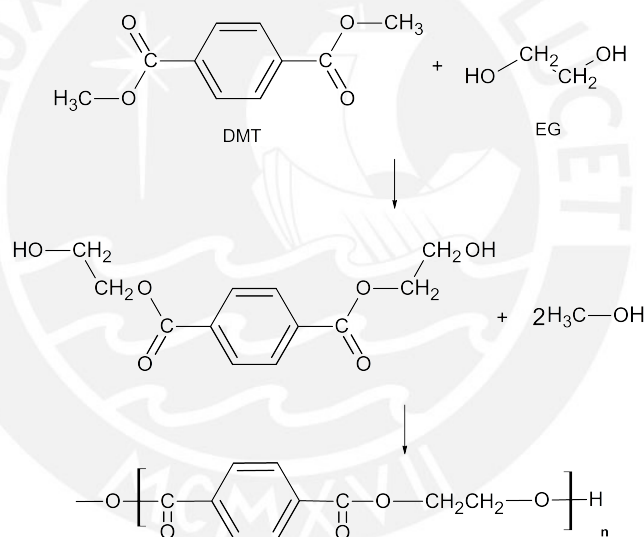


Figura 2. Reacciones de producción del PET.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del PET (Adaptada de Awaja, 2005) [10].

| Propiedad | Valor (unidad) |
|--|------------------------|
| Peso molecular (de la unidad repetitiva) | 192 g/mol |
| Peso promedio (MW) | 30 000 – 80 000 g/mol |
| Densidad | 1,41 g/cm ³ |
| viscosidad intrínseca $[\eta]$ | 0,45 - 1,2 dL/g |
| Temperatura de transición vítrea | 69 – 115°C |
| Temperatura de fusión | 265 °C |
| Calor de fusión | 166 J/g |
| Resistencia a la ruptura (fragilidad) | 50 MPa |
| Resistencia a la tensión (modulo de Young) | 1700 MPa |
| Resistencia al impacto | 90 J/m |
| Absorción de agua (luego de 24 horas) | 0,5 % |

1.2.1. Reciclaje del PET

La cantidad de desechos generados, a partir del difundido uso del PET en industrias dedicadas a productos para el consumidor, es alarmante. Se hace necesario encontrar formas de reciclaje para reducir la acumulación desmedida de este. Existen tres tipos de reciclaje reportado: el mecánico, el químico y la obtención de energía por incineración de materiales [1, 4].

En la actualidad, el método de reciclaje más empleado es el mecánico y se basa en la colección del material, remoción de contaminantes y granulación para que posteriormente sea reinsertado en la cadena de manufactura de productos de PET. La principal ventaja de este método es su bajo costo, facilidad de procesamiento y su

baja emisión de contaminantes al medio ambiente. Sin embargo, durante el proceso se reduce el peso molecular y con ello su viscosidad intrínseca. Es por ello que su empleo se encuentra limitado a aplicaciones de menores exigencias como su uso en fibras [3, 10].

Por otro lado, la obtención de energía mediante la incineración del PET consiste en quemar el material y así producir energía. La desventaja radica en que este método dispersa material particulado y otros contaminantes al medio ambiente [4].

1.2.2. Reciclaje químico del PET

El reciclaje químico lleva a la formación de materias primas que posteriormente pueden servir para la producción del mismo polímero u otros [4, 5]. Este tipo de reciclaje se basa en la solvólisis de los enlaces éster del PET, que son vulnerables a un ataque químico. Generalmente, estas reacciones consisten en la ruptura del enlace C-O de la cadena polimérica [3].

Los métodos empleados usan diferentes reactivos por lo que los productos obtenidos son distintos. Estos se pueden clasificar en glicólisis, metanólisis, hidrólisis y otros como amonólisis y aminólisis [3, 4]. La metanólisis es el proceso de degradación del PET con metanol a altas temperaturas (280 - 320 °C), elevadas presiones (0,1 - 15 MPa) y un catalizador de transesterificación típico como acetato de cinc. Este proceso da lugar a la formación de DMT y EG (Figura 3), que son las materias primas para la producción del PET. Por ello, este método se puede acoplar en la cadena de producción del material [3, 12].

Por otro lado, la hidrólisis lleva a la formación de EG y TPA bajo condiciones ácidas, básicas o neutras (Figura 4). La primera emplea ácidos minerales como el fosfórico, nítrico y generalmente ácido sulfúrico (87% en peso) y temperaturas de 60-

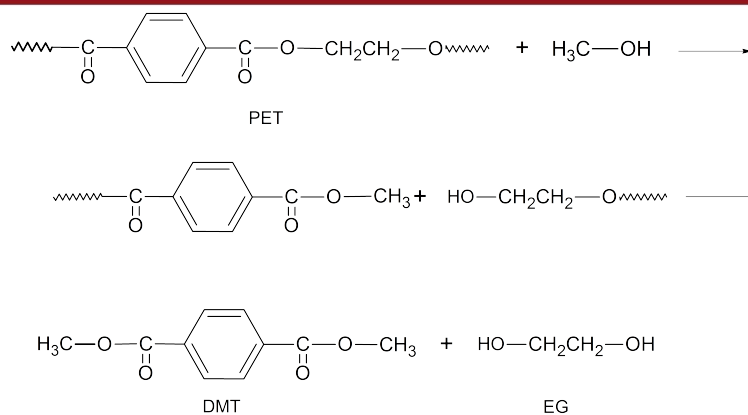


Figura 3. Metanólisis del PET.

93 °C. De esta reacción se obtiene una mezcla aceitosa que debe ser neutralizada con NaOH. El TPA resultante se encuentra en forma de una sal de sodio soluble en agua por lo que se usa un ácido para re-precipitar el TPA [3, 13]. La hidrólisis alcalina se lleva a cabo con soluciones acuosas de NaOH 4-20 % (w/w) a temperaturas de 210 - 250 °C y presiones entre 1,4 y 2 MPa durante 3 a 5 horas. La hidrólisis neutra es llevada a cabo con agua o vapor, a presiones de 1 y 4 MPa y temperaturas elevadas (200- 300 °C) [3].

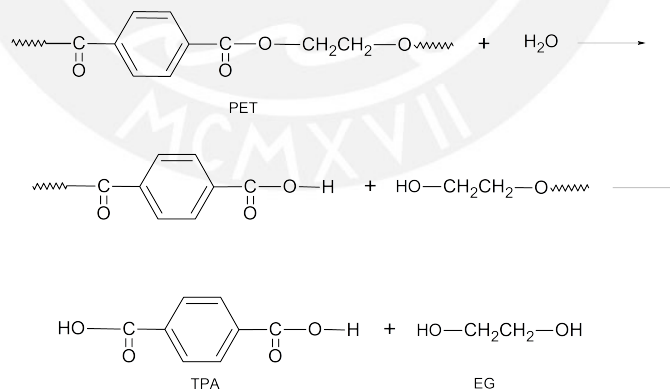


Figura 4. Hidrólisis del PET.

Por otra parte, la aminólisis se lleva a cabo usando soluciones acuosas de aminas primarias, generalmente metilamina y etilamina, a temperaturas entre 20 y 100 °C

para dar lugar a diamidas del TPA y EG. La amonólisis genera la amida del TPA por acción de amoníaco en una mezcla de PET y EG. Finalmente, la glicólisis es el proceso de despolimerización del PET con un diol para obtener como producto principal el monómero respectivo [3].

Entre todos los métodos, la glicólisis es el método de reciclaje químico más usado debido a que aminora el impacto ambiental de los ácidos y bases que se emplean en la hidrólisis, no utiliza metanol supercrítico como en el caso de la metanólisis y permite trabajar bajo condiciones relativamente económicas [2, 4, 5].

La glicólisis se puede definir como un proceso de despolimerización por transesterificación entre el grupo éster del PET y un diol en exceso (Figura 5) [3]. Los glicoles que se han estudiado ampliamente son el EG, DEG y PG [3]. De estos, el EG es el más empleado debido a que permite obtener como producto el BHET, monómero del polímero. El BHET puede integrarse fácilmente al proceso de producción del PET en una planta tradicional pues su formación es una de las etapas de este. También se puede emplear en la síntesis de otros polímeros que poseen un valor económico mayor, tales como poliésteres insaturados, poliuretanos, poliisocianatos, copoliésteres, resinas epóxicas, entre otros [3, 5].

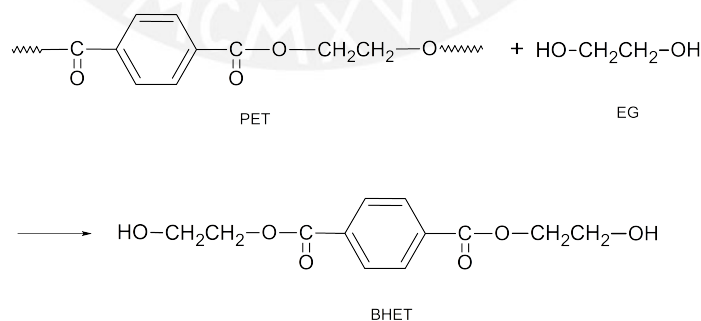


Figura 5. Glicólisis del PET.

Se ha reportado que la reacción se puede llevar a cabo a temperaturas que oscilan

entre 180 °C - 250 °C, en ausencia de oxígeno (generalmente atmósfera de nitrógeno) y durante periodos que varían entre 0,5 y 8 horas.

La glicólisis del PET con EG para obtener BHET ha sido reportada por varios autores [2,3,5,14]. Shukla y colaboradores estudiaron el efecto de distintos catalizadores sobre el rendimiento de la reacción [14]. Emplearon una relación molar EG:PET de 1:6 y calentaron a 190 °C por un periodo de 8 horas. Esta reacción la llevaron a cabo en presencia de cuatro diferentes catalizadores: acetato de cinc, acetato de plomo, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio en concentraciones entre 0,5% y 1,0% en peso con respecto al PET. Encontraron que el acetato de cinc dio el mejor rendimiento (68%); sin embargo, los otros catalizadores también dieron buenos rendimientos, aunque ligeramente menores (65%). El primer catalizador mencionado es tóxico, costoso y no es fácilmente biodegradable, por lo que los últimos son más recomensables desde el punto de vista ambiental [4, 14].

Por otro lado, Guoxi logró obtener el monómero BHET con alto grado de pureza, menor cantidad de dímeros u oligómeros presentes al variar condiciones como el tiempo de reacción, relación EG:PET y porcentaje de catalizador empleado [2]. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 196 °C, con una relación en peso de EG:PET que varió entre 0,5 y 6; tiempo de reacción en el rango de 1 a 5 horas; y entre 0,5 y 1,5% en peso del catalizador de transesterificación (acetato de cinc). Encontraron que las condiciones óptimas para esta reacción consisten en una relación molar EG:PET de 5, un tiempo de reacción de 3 horas y 1% en peso de catalizador, bajo las cuales lograron obtener un rendimiento de 86%.

En un estudio más reciente, López-Fonseca logró obtener un rendimiento del 70% a 196 °C, con una relación molar de 7,6:1 de EG:PET y 1:380 de acetato de cinc:PET [4]. Se observa que en esta investigación se empleó diferentes condi-

ciones que las utilizadas por Guoxi y por tanto obtuvieron rendimientos distintos. Esto muestra que las variaciones realizadas en las condiciones de la reacción afectan considerablemente el rendimiento. También realizaron pruebas variando la naturaleza del catalizador por sales ambientalmente amigables como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, sulfato de sodio y sulfato de potasio. En concordancia con lo obtenido por Shukla y colaboradores, el bicarbonato y carbonato de sodio mostraron ser casi tan eficientes como el acetato de cinc.

1.3. Resinas de poliésteres insaturados

Las resinas de poliésteres insaturados son unas de las resinas termoestables más importantes, luego de las resinas fenólicas y epóxicas, gracias a sus propiedades [6, 15]. Este tipo de resinas se componen de cadenas de poliésteres de bajo peso molecular, entre 700 y 2000 Da, que poseen dobles enlaces reactivos, como se muestra en la figura 6, y un monómero de entrecruzamiento. Ambos componentes polimerizan mediante una reacción de radicales libres hasta formar una matriz entrecruzada y de propiedades particulares [6, 16].

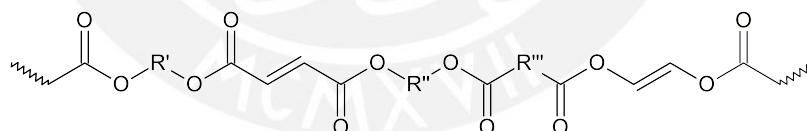


Figura 6. Estructura de la cadena de un poliéster insaturado.

1.3.1. Materias primas

Los poliésteres insaturados se pueden formar por la combinación de varios componentes. Las materias primas son los glicoles (o dioles), los ácidos o anhídridos insaturados, los ácidos o anhídridos saturados y los monómeros de entrecruzamiento

[6, 17]. Las características finales de la matriz entrecruzada dependerán principalmente de las materias primas empleadas.

En cuanto a los glicoles, el más empleado a nivel industrial es el PG, debido a que posee una gran compatibilidad con el estireno (monómero de entrecruzamiento más usado) y produce resinas con buena resistencia química. Además, tiene un costo bajo, debido a que se obtiene mediante un proceso de oxidación del propileno, el cual luego es hidratado para formar el diol [6, 8].

La sustitución del PG por otros glicoles como éteres de dioles, sea el dipropilenglicol o el DEG, permite incrementar la flexibilidad de la resina pero disminuye su estabilidad hidrolítica [17]. Por otro lado, el 2,2-dimetil-1,3-propanodiol mejora la estabilidad hidrolítica, la resistencia a la degradación térmica y a la exposición a radiación ultravioleta gracias a su tendencia por formar estructuras lineales [6, 17]. Asimismo, se puede lograr una mejor resistencia frente a bases fuertes con glicoles de moléculas largas como el bis-glicol, que es el diéter formado a partir del bisfenol A y el óxido de propileno, así como el bisfenol A hidrogenado [6]. Por otro lado, al emplear el BHET como glicol no solo se plantea una alternativa de solución a un serio problema ambiental al usar un producto de la despolimerización de desechos de PET, sino que además mejora las propiedades mecánicas [6].

Los diácidos/anhidridos pueden ser saturados o insaturados. Los saturados son añadidos con el fin de establecer una separación entre los enlaces dobles reactivos que ocasionan que la resina sea menos quebradiza [6, 15]. El anhidrido saturado más destacado es el ftálico (phA) debido a que es muy compatible con el estireno, además imparte rigidez a la resina y tiene un costo bajo [8]. Por otro lado, el anhidrido isoftálico le otorga a la resina curada una mayor temperatura de distorsión y los ácidos de cadenas largas y lineales como el ácido adípico, sebácico o succínico aportan mayor

flexibilidad a la cadena y forman resinas curadas menos rígidas [6]. Compuestos como ácido cloréndico y anhídrido ftálico tetraclorado otorgan al producto mejor resistencia a la corrosión, a inflamarse y a sustancias químicas [15].

La insaturación en los poliésteres se suele introducir con un ácido/anhídrido insaturado. Los anhídridos son más reactivos que sus respectivos ácidos, entre los cuales destaca el anhídrido maleico (MA) por sus aplicaciones industriales [6, 15]. Por otro lado, el ácido *trans*-fumárico es muy compatible con el estireno, a pesar de ello, se prefiere el MA debido a su bajo costo y por su facilidad por isomerizar durante la reacción de policondensación a *trans* por las elevadas temperaturas [18, 19]. Es importante mencionar, que la relación molar de anhídrido/diácido insaturado y MA afectará directamente las propiedades de la resina curada. Un poliéster con alto contenido de insaturaciones produce una resina más dura y quebradiza [17].

Una vez formado el poliéster insaturado se añade un monómero olefínico que actúa como monómero de entrecruzamiento en la polimerización radicalaria que ocurre con los dobles enlaces de las cadenas del poliéster. Como ya se ha mencionado, el más usado comercialmente es el estireno pues solubiliza fácilmente diferentes tipos de poliésteres y además, posee menor costo que sus análogos y posee buena reactividad con fumaratos, según se encuentra reportado [20].

1.3.2. Síntesis del poliéster y entrecruzamiento de la matriz polimérica

La síntesis del poliéster se lleva a cabo en dos pasos consecutivos. Primero, se da la formación del éster intermediario, gracias a la reacción entre glicol y el diácido o anhídrido insaturado y saturado (Figura 7) [6, 15]. La formación del éster entre el grupo hidroxilo del glicol y el MA es muy rápida debido a la elevada reactividad de los glicoles con el anhídrido insaturado. Algunos métodos de síntesis primero mezclan el

glicol con el compuesto menos reactivo y luego con el MA para formar estructuras más uniformes [6]. Otros, añaden ambos diácidos/anhidridos al mismo tiempo e incrementan la temperatura para dar lugar a la formación de ambos ésteres. Posteriormente, continúa la esterificación de los grupo ácidos presentes con grupos hidroxilo aún sin reaccionar, a temperaturas entre 190 – 220 °C (Figura 8) [6].

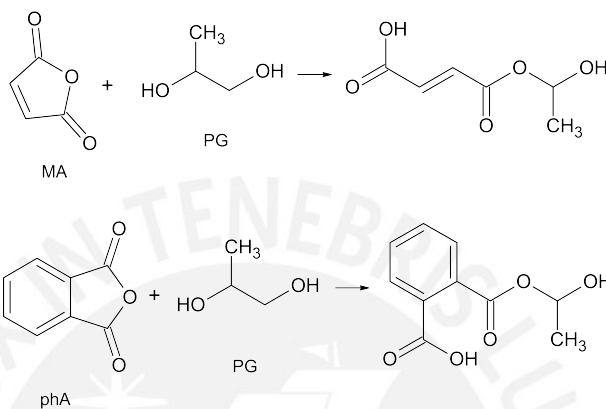


Figura 7. Formación de ésteres intermediarios con MA y phA.

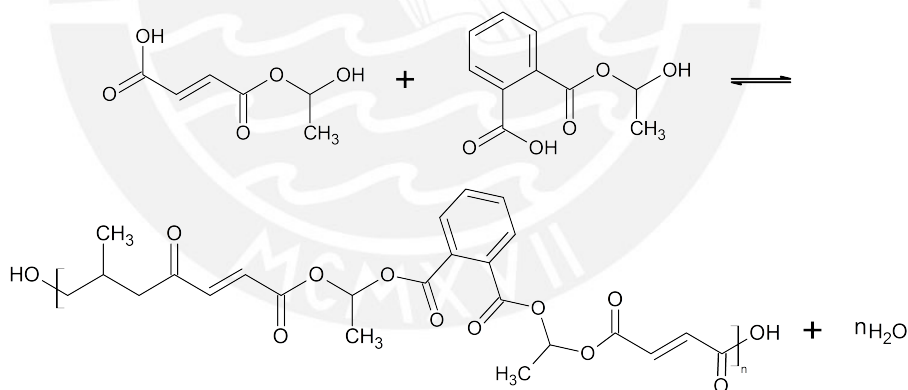


Figura 8. Formación del poliéster

La reacción de policondensación es un equilibrio entre los reactivos y la formación del éster y agua como producto secundario. Para que la reacción prosiga se retira el agua producida. Esto se logra con ayuda del flujo de un gas inerte y un equipo de destilación, la aplicación de vacío, o mediante el empleo de un solvente, como

xileno o tolueno que forman un azeótropo con el agua en estado gaseoso, seguido de destilación azeotrópica [6, 15]. La reacción emplea glicol en exceso, entre un 10-20 %, debido a que este se pierde por evaporación o por arrastre junto con el vapor de agua liberado durante la reacción [21].

Experimentalmente, el avance de la reacción se monitorea mediante la determinación del número ácido, que consiste en la cuantificación de grupos ácidos libres [15]. En este procedimiento, se extrae una alícuota de la mezcla de reacción y se analiza con un método de titulación ácido-base según la Norma ASTM D 3644 - 06 [22]. A lo largo de la reacción, este número disminuye progresivamente y se considera que la reacción de formación del polímero lineal ha concluido cuando se alcanza un valor de número ácido entre 25-50 mg KOH/g, que equivale a pesos moleculares promedio de 700-2000 Da [6].

El valor del número ácido se determina empleando la siguiente fórmula:

$$\text{No. COOH} = \frac{V_{\text{KOH}} \times M_{\text{KOH}} \times 56,1 \times 1000}{m_{\text{muestra}}} \text{mgKOH/gmuestra}$$

El calentamiento aplicado durante la esterificación genera una isomerización del maleato (*cis*), estructura formada por la apertura del anillo del MA, a fumarato (*trans*). Esta isomerización se puede identificar y diferenciar por varias técnicas, principalmente mediante $^1\text{H-RMN}$ pues el espectro presenta señales diferenciadas [23]. Esta isomerización es beneficiosa debido a que las estructuras del fumarato son mucho más reactivas con el monómero de entrecruzamiento [6, 15].

Una vez formado el poliéster se disuelve en estireno (monómero de entrecruzamiento) y luego, se le añade un inhibidor (hidroquinona) para estabilizarlo y facilitar su almacenamiento [6, 15, 21].

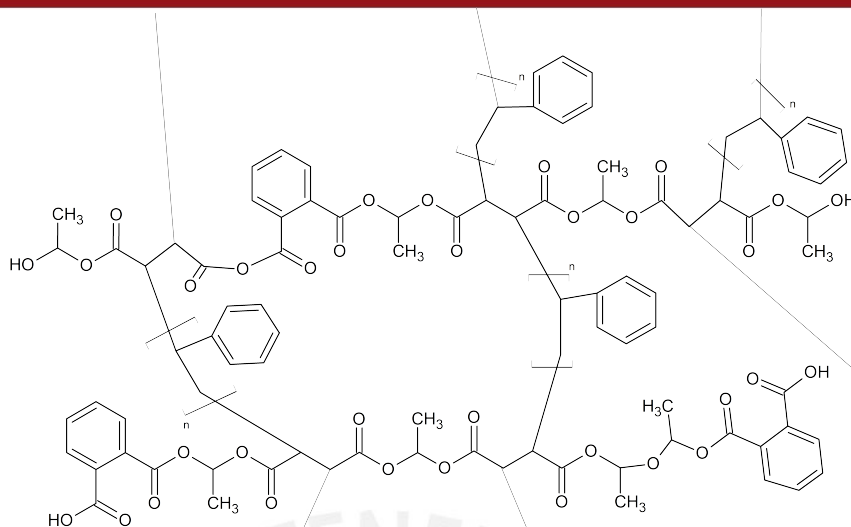


Figura 9. Resina entrecruzada de poliéster, donde n generalmente es 3.

El proceso de curado o entrecruzamiento es una copolimerización vía radicales libres, iniciada con peróxidos, que se da entre las insaturaciones del poliéster y un monómero olefínico, que entrecruza las cadenas para dar lugar a la resina curada (Figura 9) [6, 8, 24]. Existen dos tipos de procesos de curado. El primero trabaja con iniciadores que reaccionan a altas temperaturas (140–160 °C), entre ellos se encuentran el peróxido de benzoilo y 2,4-benzoilperóxido. El segundo tipo, emplea un sistema redox compuesto por un hidroperóxido (iniciador) a temperatura ambiente, como peróxido de metiletilcetona o MEKP, y un catalizador soluble en medio orgánico como (2-etilhexanoato de cobalto) [6, 8]. En la Figura 10 se muestra el mecanismo redox de formación de radicales de iniciador [6, 15].

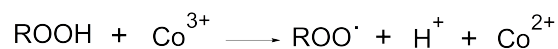
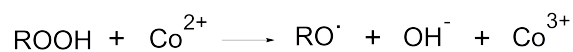


Figura 10. Mecanismo radicalario de acción del iniciador y catalizador en el proceso de curado.

El proceso de entrecruzamiento es una reacción exotérmica, que en un inicio, forma radicales libres que son consumidos por el inhibidor presente en la resina (mezcla de poliéster-estireno). Una vez que las moléculas de inhibidor se han agotado, los radicales libres formados comienzan la polimerización dando lugar al polímero entrecruzado o matriz polimérica, por lo que la temperatura se incrementa considerablemente [6, 15]. Finalmente, se obtiene una matriz polimérica rígida y termoestable.

La fabricación de resinas de poliéster insaturado se ha incrementado con el tiempo debido a las buenas propiedades que poseen. En los últimos años se ha encontrado como alternativa emplear dioles producto de la despolimerización del PET recuperado de desechos. La presencia de los grupos aromáticos en su estructura mejora la estabilidad térmica de la matriz, entre otras propiedades [6].

Utpal y colaboradores sintetizaron resinas de poliéster insaturado empleando productos de glicólisis del PET con PG y MA, en una proporción de 1,1:1 respectivamente. La reacción fue llevada a cabo a una temperatura base de 180 °C y luego la aumentaron a 200 °C, bajo la cual se dejó reaccionar hasta que se alcanzó un valor ácido de 32 mg de KOH/g de muestra. Después de ello, entrecruzaron el poliéster con un 30 % en peso de estireno en presencia de 1,5 % en volumen de MEKP y 0,5 % en volumen de naftenato de cobalto [8]. Comprobaron que las resinas sintetizadas a partir de los productos obtenidos en la glicólisis de PET eran compatibles con el estireno y que estas eran similares a las comerciales aunque su periodo de curado es mucho menor [8]. Posteriormente, los mismos autores analizaron las propiedades mecánicas de las resinas sintetizadas. Encontraron que poseen menor resistencia al impacto y menor resistencia a la tracción que sus análogos comerciales, sin embargo, poseen mejor resistencia a la distorsión por calentamiento y, por tanto, pueden ser usadas en aplicaciones que requieran mayor resistencia al calor [24].

Suh y colaboradores realizaron un estudio sobre las propiedades que tienen los poliésteres insaturados formados a partir de los productos de la glicólisis del PET con diferentes tasas de PG/DEG, para ello empleó 0, 25, 50, 75 y 100% de DEG [7]. Luego, este producto se hizo reaccionar con MA en la misma proporción que empleó Utpal, durante 24 horas a 150°C. Mezcló el poliéster obtenido con 35% en peso de estireno y lo curó con peróxido de benzoílo. Con el fin de dilucidar el efecto de las variaciones realizadas, analizó las propiedades de las resinas curadas y observó que a medida que disminuía la cantidad de DEG, la resina resultante era más quebradiza y tenía menor resistencia al impacto. Esto se debe a que el DEG es más largo e imparte flexibilidad a la resina. A su vez, se halló que la resistencia a la tracción era similar a la resinas disponibles comercialmente.

Pimpan y colaboradores estudiaron las variaciones de las propiedades mecánicas de las resinas de poliésteres insaturado con respecto al glicol empleados en la despolimerización de PET. Realizaron la glicólisis del PET con PG, EG y DEG en una proporción de 40:60 de PET: glicol. El producto de la glicólisis obtenido se mezcló directamente con anhídrido maleico en proporción 1,1:1, la misma de los trabajos presentados con anterioridad. Esta reacción la realizaron a 200 °C durante 10 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Luego, disolvieron el producto en 30% en volumen de estireno y añadieron MEKP y 2-etilhexanoato de cobalto. Pudieron observar que las resinas provenientes del producto de glicólisis con EG eran sólidas a temperatura ambiente y no era posible disolverlas en estireno por lo que intentaron disolverlas a 100 °C pero al bajar la temperatura solidificaban. En cambio, las resinas de PG y DEG eran líquidas a temperatura ambiente y eran más fáciles de disolver en estireno. Finalmente, comprobaron que el tipo de glicol tiene gran efecto en las características de las resinas, en especial en su comportamiento frente a la compresión [25].

1.3.3. Determinación del peso molecular de las resinas de poliéster insaturados

La mayoría de polímeros están formados por una mezcla de cadenas de distintos pesos moleculares y sus propiedades dependerán del tamaño promedio de las moléculas [26]. Existen varias formas de calcular el peso molecular promedio, el más común es el peso molecular promedio en número, M_n , definido en la expresión

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

La determinación de M_n se puede realizar por diferentes métodos tanto químicos como físicos. Se puede hallar por cromatografía de gel permeable, osmometría, osmometría de presión de vapor y por análisis de grupos terminales [26]. Este último consiste en la determinación y detección de los grupos terminales de las cadenas, dado que son distintos al resto de la estructura. En la polimerización por etapas, se mide los grupos funcionales que no reaccionaron, mientras que en polimerización en cadena se mide las insaturaciones o fragmentos del iniciador [26].

Este método es ideal para pre-polímeros, como los poliésteres insaturados, pues los pesos moleculares analizados son bajos y existe un número cuantificable de grupos terminales. A medida que el peso molecular aumenta este método se vuelve inexacto debido a que el porcentaje de grupos terminales se vuelve muy pequeño y es más difícil de cuantificar [26].

Para determinar el peso molecular promedio de los poliésteres insaturados es necesario cuantificar las dos clases de grupos terminales presentes, los terminales ácidos (COOH) y los terminales hidroxilo (OH) de las cadenas. Los grupos COOH se determinan con el método de medición de número ácido usado durante el monitoreo,

según la norma ASTM D 3644 - 06 [22]. Los grupos OH se determinan generalmente mediante un método indirecto que plantea una reacción de acetilación de los grupos OH libres, catalizada con piridina, según la norma ASTM E222 - 10 [27].

El número hidroxilo se calcula de la siguiente forma:

$$\text{No. OH}(mgKOH/g_{\text{muestra}}) = (OH_{\text{blanco}} - OH_{\text{muestra}} + COOH_{\text{poliéster}}) \times 56,1$$

donde

$$OH_{\text{blanco}} = \frac{V_{KOH_{\text{blanco}}} \times M_{KOH} \times 1000}{m_{\text{muestra}}} \text{ mmol/g}$$

$$OH_{\text{muestra}} = \frac{V_{KOH_{\text{muestra}}} \times M_{KOH} \times 1000}{m_{\text{muestra}}} \text{ mmol/g}$$

y

$$COOH_{\text{muestra}} = \text{No. COOH} \times 56,1$$

El peso molecular promedio (MW), expresado en unidades de g/mol, se determina con la siguiente fórmula:

$$M_n = MW = \frac{2000 \times 56,1}{\text{No. COOH} + \text{No. OH}}$$

1.3.4. Aplicaciones de las resinas de poliésteres insaturados

En sus inicios, se puso interés en las resinas de poliésteres insaturado debido a su ligero peso, bajo costo, facilidad de procesamiento y su amplio rango de aplicaciones potenciales [15]. Esto se debe a que, dependiendo de los reactivos empleados en su formación, se obtienen propiedades físicas distintas [6, 28]. Estos poliésteres encontraron sus primeras aplicaciones en el sector militar para la construcción de buques y botes a motor. Posteriormente, en el sector civil para la fabricación de tan-

ques, tuberías, aparatos electrónicos, partes de automóviles y botes, entre muchos otros [15,28].

Actualmente, el principal uso de estas resinas es como material reforzado con fibras, generalmente fibra de vidrio. Este material provee una matriz rígida que incrementa su resistencia al impacto en aproximadamente 50 veces [6]. Es por ello, que el material reforzado ha encontrado aplicación en la industria automovilística y en construcción de diferentes tipos de botes, motorizados, no motorizados y buques de guerra [15]. Este material presenta una mejor resistencia al agua que las resinas epoxi, además de su bajo costo [15]. En el sector de transportes (buses, tractores, automóviles), este material está reemplazando numerosas piezas metálicas convencionales debido a su bajo peso [15].

En el sector construcción, son importantes como constituyentes del concreto polimérico, un material constituido de arena y un aglutinante (la resina) [28]. La principal ventaja de este material es su durabilidad y resistencia, incluso en comparación con su análogo convencional [8].

Otras aplicaciones se basan en la resistencia a la corrosión de algunas resinas y su uso para la fabricación de tanques, ductos, tuberías, así como recipientes para la industria química. Se emplea también en cascos de seguridad, depósitos para misiles y, en otros casos, como elemento decorativo [6,28].

2. Parte Experimental

2.1. Reactivos y equipos

2.1.1. Reactivos

Todos los reactivos se emplearon sin purificación previa y fueron de grado analítico, a menos que se indique lo contrario.

■ **MERCK (Darmstadt, Alemania)**

Acetato de calcio, acetona, acetona- d_6 (99,9%), anhídrido acético, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, 1,4-butanodiol, cloroformo, 1,2-dicloroetano, dietilenglicol, etanol, etilenglicol, propilenglicol, 2-etil-1,3-hexanodiol, hidroquinona, metanol, N-metilimidazol y trióxido de antimonio.

■ **J. T. BAKER (Phillipsburg, New Jersey, EE.UU.)**

Acetato de cinc y fenolftaleína.

■ **Scharlau Chemie S.A.(Sentmenat, España)**

Azul de timol

■ **“Comercial Giacchetti” S.A.(Lima, Perú)**

Estireno, 2-etilhexanoato de cobalto, peróxido de metiletilcetona y resina de poliéster insaturado. Estos reactivos fueron de grado industrial.

■ **Otros**

Desechos de PET provenientes de botellas de plástico cortadas en dimensiones entre 0,4 y 0,8 cm de lado.

2.1.2. Equipos

- Equipo de medición de punto de fusión, Fisher-Johns, temperatura máxima de 300 °C.
- Espectrómetro de infrarrojo (IR) Perkin Elmer modelo FT-IR 1600 que consta de una fuente de luz láser de He, Ne; detector DGTS (sulfato de triglicina deutera-do) y un filamento enrollado de nicromo (Ni+Cr) como fuente de radiación.
- Espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker de 300 MHz compuesto por de un magneto superconductor Ultrashield de 7,05 T, una sonda de banda ancha de 5 mm capaz de observar núcleos de protón (^1H) y carbono (^{13}C), una unidad de temperatura variable Eurotherm B-VT200 (20-200 °C) y una consola Avance^{III} 300.

2.2. Metodología

Este trabajo de investigación se llevó a cabo en tres partes. Primero, se realizó la despolimerización de desechos de botellas de PET. Luego, se sintetizó y caracterizó el poliéster insaturado y finalmente, se llevó a cabo el curado de las resinas y el análisis de sus propiedades mecánicas.

2.2.1. Despolimerización del PET

En la despolimerización por glicólisis de PET se empleó una relación en peso EG: PET de 5:1 y entre 0,4 y 1,0 % (w/w) de acetato de cinc con respecto a la masa del PET. La reacción se llevó a cabo en un balón de reacción conectado a un sistema de reflujo a una temperatura de 190 °C, agitación constante y atmósfera de N_2 durante distintos tiempos: 2 horas y 30 minutos, 3 horas y 4 horas. El método empleado es

similar al presentado por Paszun, Guoxi y otros investigadores en trabajos previos [2, 3]. Cada experimento se realizó por duplicado.

Al finalizar la reacción, se obtuvo una mezcla que fue enfriada para dar lugar al producto de color blanco que luego se filtró al vacío y se lavó con agua helada para eliminar el EG en exceso. Posteriormente, se disolvió el producto en agua a 60 °C y se filtró a esa temperatura con ayuda de una bomba de vacío. En este proceso se separa el monómero que queda en el filtrado, mientras que el dímero, oligómeros y catalizador quedan como precipitado. El filtrado se dejó reposar a temperatura ambiente para permitir la formación de los cristales de BHET, que luego se filtraron y secaron. El precipitado también fue secado. La pureza del monómero y del dímero se verificó mediante cromatografía de capa fina (TLC) con placas de sílica gel y un sistema de solventes de cloroformo:etanol (10:1) y por medición del punto de fusión. Finalmente se caracterizó el producto mediante espectroscopia de IR con pastillas de KBr y por resonancia magnética nuclear $^1\text{H-RMN}$ en acetona- d_6 .

2.2.2. Síntesis y caracterización del poliéster insaturado

La síntesis de los diferentes poliésteres se llevó a cabo a partir de una mezcla de diol:diácido/anhidrido en relación molar 1,1:1 en presencia de dos catalizadores, trióxido de antimonio y acetato de calcio. Se empleó un sistema que incluyó un balón acoplado a un condensador, un controlador de temperatura, flujo de N_2 y agitación constante. En la tabla 2 se presentan los componentes utilizados en cada uno de los poliésteres sintetizados. Las relaciones molares que se emplearon de MA:phA y MA:AA fueron de 1,68:1, de MA:AA:phA de 2:1:1 y de glicol:BHET de 5,24:1. El agua, subproducto de la reacción, se destiló constantemente con ayuda del condensador. Además, se realizó una elevación gradual de la temperatura, en intervalos de 30 min-

utos, desde 90 °C hasta alcanzar una temperatura de 190 °C o 220 °C dependiendo de los reactivos empleados. Se tomó muestras periódicamente y la reacción se dio por concluida al alcanzar un número ácido de alrededor de 50 mg KOH/g de muestra, lo cual tomó entre 4 y 10 horas según la composición del poliéster. Al finalizar la reacción se agregó 0,01 % (w/w) de hidroquinona (inhibidor) con respecto a la mezcla de reacción. Se caracterizó las estructuras de los poliésteres mediante resonancia magnética nuclear (¹H-RMN y COSY) en acetona-d₆.

Tabla 2. Componentes de los poliésteres insaturados sintetizados.

| Poliéster insaturado | Componentes | |
|-----------------------|---------------------|-----------------|
| | Diácidos/anhidridos | Dioles |
| DEG-MA | MA | DEG |
| DEG-MA-phA | MA, phA | DEG |
| DEG-MA-phA-BHET | MA, phA | DEG, BHET |
| DEG-MA-AA | MA, AA | DEG |
| DEG-MA-AA | MA, AA | DEG, BHET |
| DEG-MA-phA-AA | MA, phA, AA | DEG |
| EG-MA | MA, phA | EG |
| EG-MA-phA | MA, phA | EG |
| EG-MA-phA-BHET | MA, phA | EG, BHET |
| PG-MA-phA | MA, phA | PG |
| PG-MA-phA-BHET | MA, phA | PG, BHET |
| Butdiol-MA-phA | MA, phA | Butdiol |
| Butdiol-MA-phA | MA, phA | Butdiol, BHET |
| EtHexdiol-MA-phA | MA, phA | EtHexdiol |
| EtHexdiol-MA-phA-BHET | MA, phA | EtHexdiol, BHET |

Además se hizo reaccionar diversas mezclas de glicol: diácido/anhidrido en relación molar 1:2 con los glicoles DEG, Butdiol y EtHexdiol bajo agitación vigorosa y constante en un balón unido a un sistema de reflujo durante 1 hora 15 minutos. Las mezclas finales se analizaron por RMN en acetona-d₆ con el fin de identificar sus estructuras.

3.2.2.1 Medición del número ácido

La medición del número ácido se realizó por titulación ácido-base de una alícuota de la mezcla de reacción (20 - 30 mg) disuelta en acetona con una solución estándar de KOH 0,04 M en etanol al 90 % (v/v) según lo indica la norma ASTM D 3644-06

[22]. Se utilizó fenolftaleína como indicador.

3.2.2.2. Medición del número hidroxilo

Para cuantificar los grupos hidroxilo de los poliésteres estos se acetilaron con anhídrido acético catalizado con N-metilimidazol (NMIM) de manera similar al procedimiento presentado por Dee y colaboradores [29]. En un balón de 100 mL se colocó 1 mL de una solución de anhídrido acético/1,2 dicloroetano (1:6 % (v/v)), 1 mL de NMIM, 0,18 g del poliéster y 5 mL del solvente 1,2 dicloroetano. Se conectó a un condensador de reflujo bajo agitación constante y a 45 °C durante 15 minutos. Luego, se añadió 1 mL de agua y se continuó bajo las mismas condiciones de reacción durante 5 minutos para completar la hidrólisis del anhídrido acético libre. Se dejó enfriar y se agregó una mezcla de cloroformo: metanol en una proporción de 4,4:1 % (v/v) y 5 gotas de una solución de indicador (0,55 g de azul de timol en 5 mL de NMIM). La mezcla se tituló con una solución estándar de KOH 0,2 M en etanol al 90 % (v/v). Asimismo, se realizó un blanco de esta reacción siguiendo el mismo procedimiento pero sin agregar muestra.

2.2.3. Curado de la resina de poliéster insaturado

Se mezcló 25 g de cada poliéster insaturado obtenido con el monómero de entrecruzamiento, estireno, en una proporción 4:1 (w/w) hasta formar una mezcla homogénea. Luego, se añadió el catalizador, 2-etilhexanoato de cobalto y el iniciador, MEKP. Finalmente, se transfirió la mezcla a un molde cilíndrico y se dejó curar a temperatura ambiente. El procedimiento se realizó por triplicado y se obtuvo probetas de 2,9 cm de diámetro y 2,0 cm de altura.

El curado se llevó a cabo bajo las dos siguientes condiciones: descubierto (en contacto con el aire) y bajo atmósfera de N₂. Este análisis se realizó con el fin de

determinar el efecto del O_2 en el proceso de curado.

2.2.4. Análisis de propiedades mecánicas

Se determinó la densidad de las probetas de resinas con ayuda de una balanza de analítica y un pie de rey. Finalmente, se realizó pruebas de compresión según una adaptación de la norma D695 - 10 en el Laboratorio No. 1 de ensayo de Materiales de Ingeniería Civil de la Universidad Nacional de Ingeniería con una prensa marca TINUS OLSEN No. 52873-1 [30].



3. Resultados y discusiones

3.1. Despolimerización del PET

La despolimerización de PET con EG en exceso dio lugar a la formación del monómero BHET (Figura 11). Este monómero se purificó mediante recristalización y se obtuvo cristales en forma de agujas blancas. La tabla 3 muestra el rendimiento de esta reacción, el efecto del porcentaje de catalizador y el tiempo de reacción.

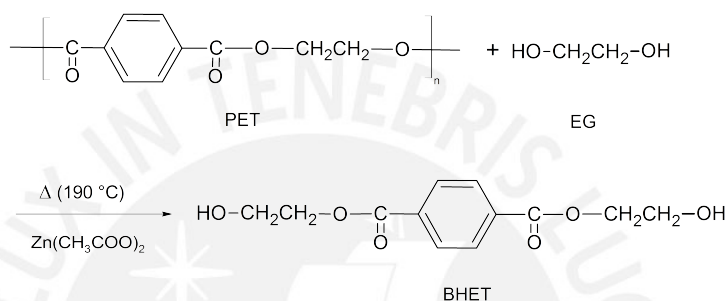


Figura 11. Reacción de despolimerización del PET.

Tabla 3. Rendimientos del BHET.

| Experimento | Catalizador % (w/w) | Tiempo (h) | Rendimiento (%) |
|-------------|------------------------|------------|--------------------|
| 1 | 0,4 | 2,5 | 63 ± 3,9 |
| 2 | 0,5 | 2,5 | 74 ± 1,1 |
| 3 | 0,5 | 3,0 | 74 ± 1,1 |
| 4 | 0,7 | 2,5 | 75 ± 1,0 |
| 5 | 0,7 | 3,0 | 82 ± 1,1 |
| 6 | 0,7 | 4,0 | 65 * |
| 7 | 1,0 | 2,5 | 68 ± 0,8 |
| 8 | 1,0 | 3,0 | 64 ± 1,2 |

* Esta reacción solo se realizó una vez.

El factor más influyente sobre el rendimiento fue el porcentaje de catalizador. Se observó que el rendimiento se incrementó con 0,7% (w/w) de catalizador (74,78 - 81,62% de rendimiento) como se observa en la tabla 3. El máximo rendimiento fue de 82% y se obtuvo al emplear 3 horas de reacción y el porcentaje de catalizador

óptimo (0,7%). Otros autores como Guoxi y colaboradores encontraron que al variar la cantidad de catalizador en el rango de 0 a 1,5%, a 196 °C con una relación en peso EG:PET de 2:1 y 3 horas de reacción, se alcanzó el mejor rendimiento al emplear 1% de catalizador. Luego, llevaron a cabo la reacción con una relación en peso EG:PET de 5:1 y alcanzaron un rendimiento de 86% [2]. En ambos estudios se obtuvieron rendimientos superiores al 80% aunque presentan diferencias en la cantidad óptima de catalizador. Es importante mencionar que el rendimiento obtenido en este trabajo es superior al de otros estudios similares por lo que se puede afirmar que se ha logrado encontrar condiciones favorables para esta reacción [4, 5, 14].

El tiempo de reacción entre 2 horas y 30 minutos y 3 horas no presentó una variación considerable sobre el rendimiento para las reacciones con el mismo % (w/w) de catalizador. Sin embargo, se observó experimentalmente que para 0,7% de catalizador el rendimiento máximo se obtiene a 3 horas de reacción y decae al emplear 4 horas (Tabla 3). Esto se corrobora pues en otra investigación se ha reportado que el máximo rendimiento se alcanza a las 3 horas de reacción y que luego de esto, el rendimiento se mantiene e incluso disminuye por la dimerización del BHET [2]. Además, otro estudio consideró que el tiempo de reacción preferible era de 1 hora pues en este tiempo se alcanzaba cerca del 70% de rendimiento y después de esto no incrementaba más de 1,5% [4]. Sin embargo, en nuestro caso no se detuvo la reacción antes de 2 horas y 30 minutos pues este es el tiempo mínimo para que no queden residuos de PET sólido en la mezcla de reacción.

La pureza del BHET se analizó mediante cromatografía de capa delgada (TLC), para ello se empleó un sistema de solventes cloroformo:etanol (9:1). Se obtuvo una sola mancha a un factor de retención (R_f) de 0,55 (Figura 12, columna de la izquierda) que indica la ausencia de dímero u otros oligómeros y coincide con la del BHET

reportado en otros estudios [14,31]. Por otro lado, se analizó el dímero, que se aisló del producto inicial durante la etapa de recristalización y representa en promedio el 6,2% (w/w) del total de la reacción. La TLC, con el mismo sistema de solventes, presenta una mancha muy débil a R_f correspondiente al del BHET así como dos manchas a R_f mayores. La más intensa aparece a un R_f de 0,72 corresponde al dímero y la otra a un R_f de 0,82 se puede deber a trazas de oligómeros de mayor longitud o impurezas más apolares (Figura 12, columna de la derecha).



Figura 12. TLC de sílica gel en cloroformo:etanol (9:1), del BHET y del dímero.

El punto de fusión de las cristales del BHET fue de 108–109 °C (cercano al teórico de 106–109 °C según Sigma-Aldrich). El dímero presentó un punto de fusión de 170–172 °C, similar al reportado en la literatura (170 -174 °C) [32].

Los espectros de ^1H -RMN del BHET y del dímero se realizaron con acetona- d_6 , espectros similares se han reportado por López-Fonseca y otros [4,33]. Otros estudios usan CDCl_3 , sin embargo, este solubiliza el monómero mas no al dímero [14,31]. En la figura 13 se muestra el espectro de ^1H -RMN en acetona- d_6 del BHET y se observan las siguientes señales δ ppm (integración): 3,87-3,92 (t, 4H), 4,15-4,16 (t, 2H), 4,40-4,43 (t, 4H), 8,16 (s, 4H), así como la estructura del BHET y sus respectivas asignaciones.

¹H RMN de BHET en acetona-d₆

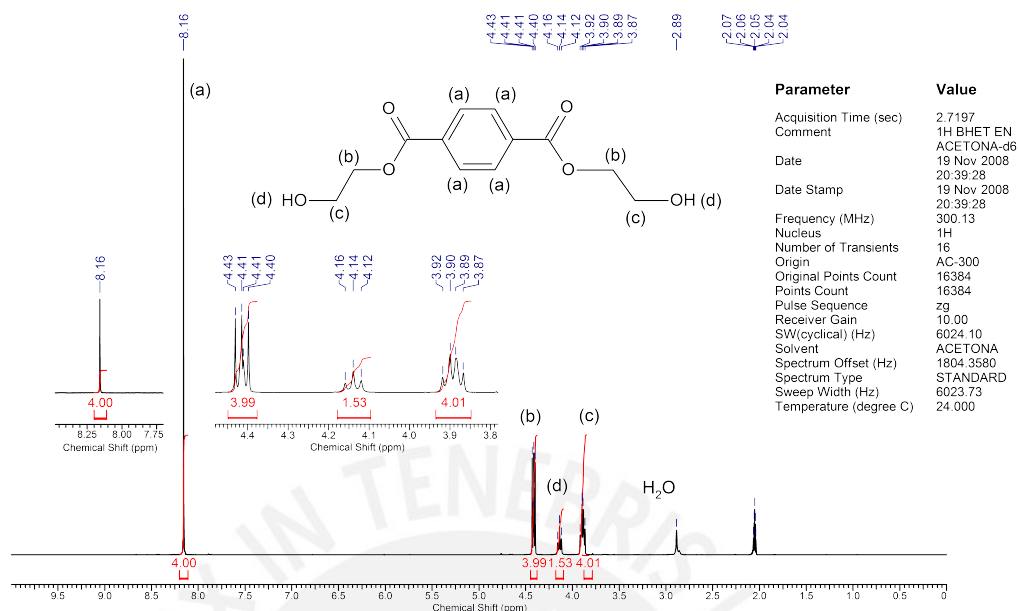


Figura 13. Espectro ¹H-RMN de BHET (acetona-d₆, 300 MHz).

El espectro de ¹H-RMN del dímero en acetona-d₆ se muestra en la figura 14. Aquí se observan las siguientes señales δ ppm (integración): 3,86-3,91 (t, 4H), 4,13-4,17 (t, 2H), 4,39-4,42 (t, 4H), 4,75-4,76 (t, 4H), 8,14-8,15 (s, 8H). Asimismo se muestra la estructura del dímero con sus respectivas asignaciones. Se observa que el espectro del dímero presenta señales con desplazamientos similares a los del BHET, hidrógenos **a**, **b**, **c** y **d** pues, como se observa en la estructura, son equivalentes. Sin embargo, se observa una nueva señal a 4,75-4,76 ppm que corresponde a los hidrógenos de los metilenos entre los grupos ésteres, denominados **e**.

Adicionalmente, se realizó un análisis por espectroscopía IR del BHET, como se muestra en la figura 15. Se observa una banda ancha en 3450 cm⁻¹ y una banda angosta en 1128 cm⁻¹ correspondientes al OH; una señal intensa en 1712 - 1724 cm⁻¹ correspondiente al C=O; en 2954 cm⁻¹ se observa la señal de los C-H alquílicos y en 1407 y 1502 cm⁻¹ las correspondientes a los C-H aromáticos. Todas las señales

¹H RMN del dimero del BHET en acetona-d₆

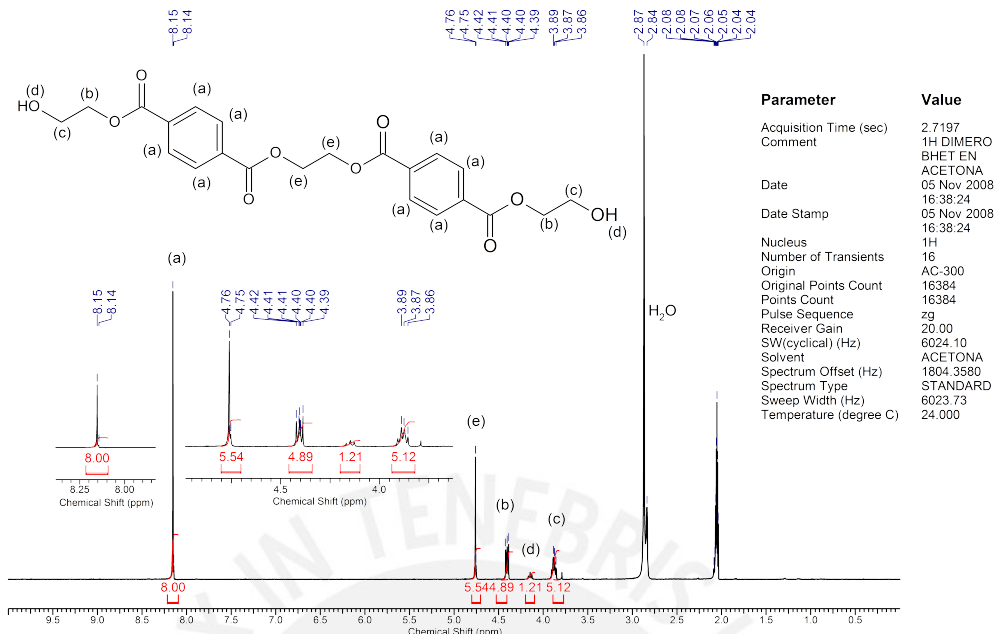


Figura 14. Espectro ¹H-RMN del dímero del BHET (acetona-d₆, 300 MHz).

mencionadas indican la presencia de grupos funcionales presentes en el BHET.

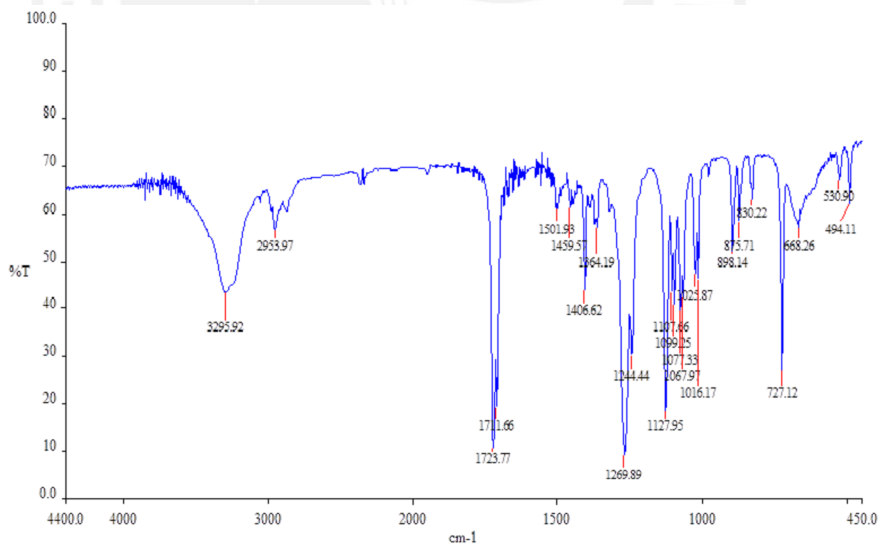


Figura 15. Espectro IR del BHET (pastillas de KBr).

3.2. Síntesis del poliéster insaturado

Se sintetizaron diferentes poliésteres lineales con MA como anhídrido insaturado; phA o AA como ácidos/anhídridos saturados (Figura 16) y glicoles EG, PG, DEG, Butdiol, EtHexdiol (Figura 17) y el BHET. En la figura 18 se esquematiza la reacción de policondensación.

La reacción contó con un flujo constante de nitrógeno que evitó la degradación oxidativa de las cadenas a las temperaturas empleadas. El sistema de destilación permitió la eliminación del agua producida como subproducto de la condensación. Además, al inicio la temperatura se incrementó gradualmente debido a que la reacción es exotérmica, lo cual se vio reflejado en el aumento de la temperatura por encima del valor programado. Por otro lado, se utilizó glicol en exceso para compensar su pérdida continua por arrastre con el vapor de agua eliminado en el sistema de destilación.

La reacción se llevó a cabo con dos catalizadores de esterificación, el trióxido de antimonio (Sb_2O_3) y el acetato de calcio ($Ca(CH_3COO)_2$). Según se ha reportado previamente, muchos de los catalizadores, como ácidos sulfónicos y otros tienen la desventaja de producir una coloración oscura en las resinas o incluso la necesidad de retirarlos para que pueda completarse la reacción [17]. Para evitar estas desventajas se emplearon los catalizadores mencionados.

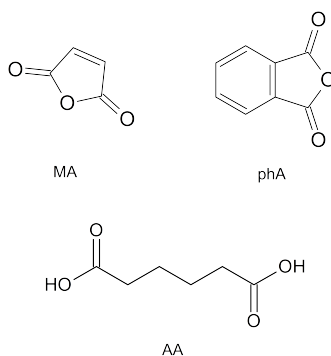


Figura 16. Anhídridos y diácidos empleados en la síntesis de los poliésteres.

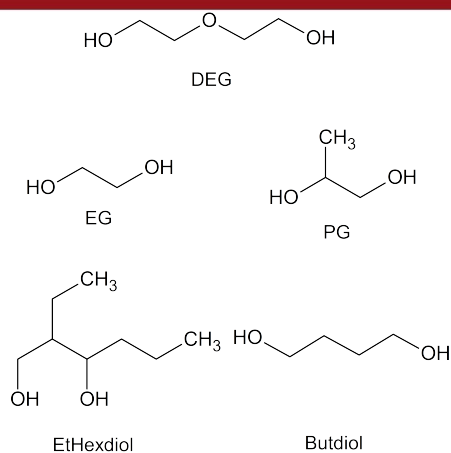


Figura 17. Glicoles empleados en la síntesis de los poliésteres.

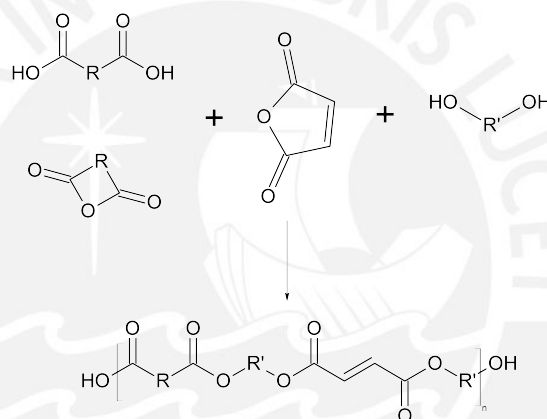


Figura 18. Reacción de la síntesis de poliésteres insaturados.

El avance de las reacciones de polimerización se monitoreó con la medición de la disminución del No. ácido desde 380 - 500 mg KOH/g muestra, al inicio de la reacción, hasta alcanzar valores cercanos a 50 mg KOH/g muestra. Esto muestra el consumo de los grupos ácidos de los diácidos/anhidridos al reaccionar gradualmente con los grupos hidroxilo de los glicoles para dar lugar a la formación de cadenas de poliéster. La facilidad que tiene la mezcla de reacción por alcanzar este valor de No. ácido determina el tiempo de reacción. Asimismo, se observó que al transcurrir la reacción, la viscosidad se incrementó gradualmente, lo que indica también el aumento del peso

molecular.

3.2.1. Síntesis de poliésteres insaturados de dietilenglicol

En la síntesis de poliésteres de DEG se observó que el valor del número ácido disminuyó gradualmente pues los grupos ácido presentes reaccionaron con los grupos hidroxilo en una reacción de esterificación, como se observa en la figura 19. Al alcanzar valores cercanos a 50 mg KOH/g muestra se considera que la reacción ha concluido. El tiempo de reacción corresponde al periodo necesario para alcanzar un valor cercano al número ácido mencionado y depende principalmente de la reactividad de los componentes del poliéster.

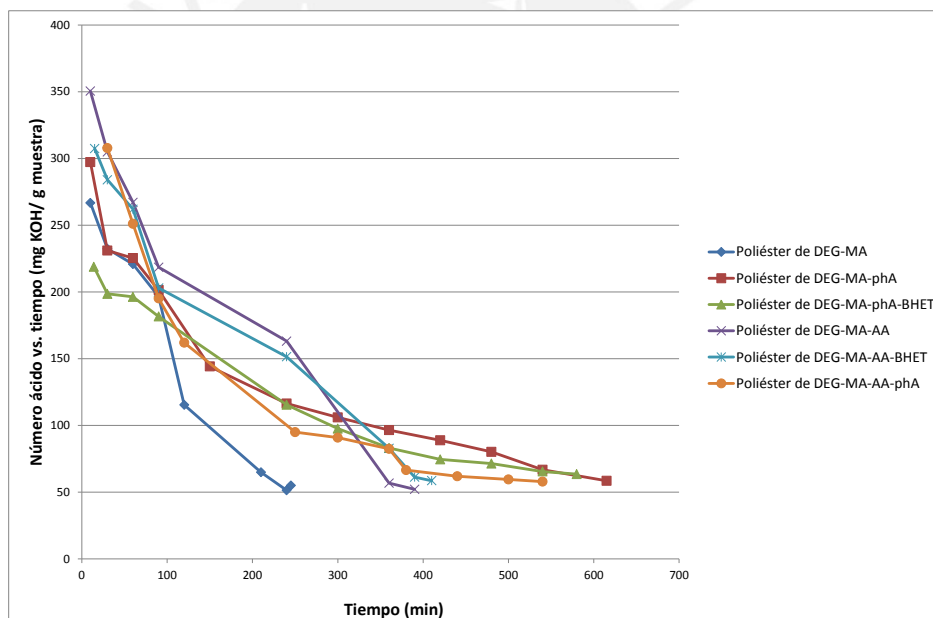


Figura 19. Número ácido vs. tiempo para los poliésteres insaturados de DEG.

Por otro lado, se notó que al inicio de la reacción, el valor del número ácido decayó rápidamente mientras que al final disminuyó lentamente. Esto se debe a que al inicio los grupos reactivos se encuentran en mayor concentración por ello la disminución

de los grupos ácidos es más rápida. En cambio, al cabo de un tiempo, hay menos grupos hidroxilos y ácidos disponibles, así como las cadenas formadas generan mayor viscosidad lo que dificulta que estos grupos se encuentren y reaccionen.

Tabla 4. Características y propiedades de los poliésteres de DEG.

| Poliéster insaturado | Tiempo de reacción (min) | No. Ácido (mg de KOH/g muestra) | Características |
|----------------------|--------------------------|---------------------------------|---|
| DEG-MA | 245 | 55 | Líquido viscoso amarillento |
| DEG-MA-phA | 615 | 59 | Líquido altamente viscoso amarillento |
| DEG-MA-phA-BHET | 580 | 64 | Líquido muy viscoso y amarillento |
| DEG-MA-AA | 390 | 52 | Líquido fluido de tonalidad amarillenta |
| DEG-MA-AA-BHET | 410 | 59 | Líquido poco viscoso de tonalidad amarillenta |
| DEG-MA-phA-AA | 540 | 58 | Líquido viscoso de tonalidad amarillenta similar a MA y DEG |

En la figura 19 se observa que el orden de disminución del número ácido es el siguiente: DEG-MA >> DEG-MA-AA > DEG-MA-AA-BHET >> DEG-MA-phA-BHET > DEG-MA-phA > DEG-MA-phA-AA. El primero tomó un periodo de 245 minutos, mientras que los otros se encontraron en el rango de 390 y 615 minutos (Tabla 4). El tiempo de disminución de número ácido es un indicador que determina el tiempo de reacción y es dependiente de la reactividad de sus componentes. Se observó que el poliéster que solo contiene MA disminuye más rápidamente su número ácido debido a la elevada reactividad del anhídrido. Entre los otros dos diácidos/anhídridos se encontró que entre los poliésteres con phA. La introducción del AA disminuyó la velocidad de reacción, lo cual se explica por la menor reactividad del AA en comparación con los anhídridos.

La tendencia mencionada no se observó con los poliésteres que solo contienen AA debido a que se trabajaron a diferentes condiciones que las que contenían phA. La síntesis de poliésteres con phA se mantuvo como máximo entre 180 - 190 °C para

evitar la sublimación del anhídrido, en cambio con el AA se alcanzaron temperaturas de hasta 220 °C, lo que hizo que las velocidades de estas reacciones fueran mayores. En cuanto los glicoles DEG y BHET, se observó que no hay diferencias considerables en la gráfica de No. ácido, lo que indicaría que ambos glicoles poseen reactividades parecidas. Sin embargo, la velocidad de reacción con BHET es ligeramente mayor que con DEG para aquellos poliésteres que contienen phA, en cambio con el AA la diferencia es poco notoria. Los números ácidos alcanzados y los tiempos de reacción se presentan en la tabla 4.

En la tabla 4 se observa también que las características físicas varían de un poliéster a otro y en cuanto a la viscosidad observada siguen el orden de DEG-MA-phA >> DEG-MA-phA-BHET > DEG-MA >> DEG-MA-AA-BHET > DEG-MA-AA. Se encontró que la presencia del phA incrementa la viscosidad, mientras que el AA hace que disminuya. Esto se debe a que el phA posee una estructura rígida gracias al anillo aromático y el AA una estructura lineal. Además, el poliéster de DEG y MA posee viscosidad intermedia debido a la estructura flexible del DEG y la estructura estéricamente impedida del maleato. La presencia del BHET, un glicol aromático, aumentó la viscosidad del poliéster con AA, sin embargo, disminuyó la viscosidad de los poliésteres con phA pues su estructura es de rigidez intermedia entre ambos reactivos mencionados.

3.2.2. Síntesis de poliésteres insaturados de etilenglicol

Los poliésteres sintetizados con EG presentaron una disminución gradual del número ácido con respecto del tiempo que sigue el patrón mencionado en los poliésteres de DEG y se muestra en la figura 20. La disminución del número ácido indica que ocurre la reacción entre los grupos ácidos y los hidroxilos para formar las cadenas

de poliéster. La reacción se dio por concluida cuando se alcanzó valores cercanos a 50 mg KOH/g muestra, esto requirió un periodo distinto para cada poliéster pues depende de los componentes de este.

En este grupo de poliésteres, se observa que el orden de disminución del número ácido con respecto al tiempo sigue el orden decreciente de EG-MA > EG-MA-phA > BHET > EG-MA-phA. El poliéster de EG-MA presentó una disminución mucho más rápida (120 minutos) mientras que el segundo tomó 360 minutos y el tercero, 500 minutos (Tabla 5). Al igual que se observó en los poliésteres de DEG, el MA presenta mayor reactividad que el phA. Además, la incorporación del BHET en la reacción incrementa la velocidad. Esto indicaría que sus OH están más disponibles para reaccionar con los anhídridos que los del EG y por tanto es más reactivo.

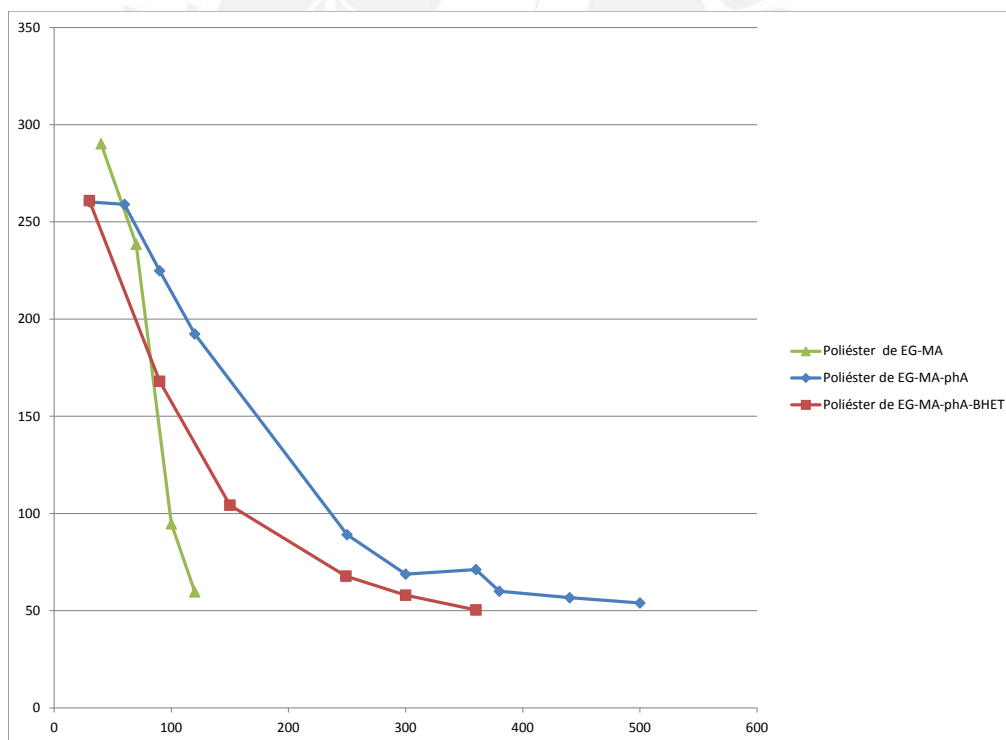


Figura 20. Número ácido vs. tiempo para los poliésteres insaturados de EG.

En la tabla 5 se observa que al comparar las viscosidades observables de los po-

Tabla 5. Características y propiedades de los poliésteres de EG.

| Poliéster insaturado | Tiempo de reacción (min) | No. Ácido (mg de KOH/g muestra) | Características |
|----------------------|--------------------------|---------------------------------|---|
| EG-MA | 120 | 60 | Líquido altamente viscoso, opaco y amarillento (aparición sólida) |
| EG-MA-phA | 500 | 56 | Líquido altamente opaco y blanquecino (aparición sólida) |
| EG-MA-phA-BHET | 360 | 50 | Fluido viscoso, opaco y amarillo |

liésteres siguen el orden EG-MA > EG-MA-phA > EG-MA-phA-BHET. La presencia de la estructura rígida del MA y phA incrementa la viscosidad mientras que la presencia del BHET la disminuye. Además se observó que, en comparación con los poliésteres de DEG, estos son más viscosos debido a la estructura compacta del EG. Es importante mencionar que la elevada viscosidad (aparición sólida) del poliéster de EG-MA, incluso a la temperatura de reacción, ocasionó que la reacción alcanzara solo 60 mg KOH/g de muestra.

3.2.3. Síntesis de poliésteres insaturados de propilenglicol

En los poliésteres sintetizados con PG se observa también una disminución del número ácido conforme avanza la reacción como se muestra en la figura 21. La reacción se detuvo cuando se alcanzó valores cercanos a 50 mg KOH/g muestra, esto equivale a un tiempo de reacción distinto para cada poliéster pues depende de la reactividad de sus componentes. Se observó que el número ácido del poliéster PG-MA-phA-BHET disminuyó más rápido que el de PG-MA-phA debido a la presencia del BHET frente al PG. Esto se debe a que el PG posee grupos hidroxilo con mayor impedimento estérico que el BHET. Lo cual se corroboró pues el tiempo total que tomó cada reacción fue de 375 y 590 minutos para el PG-MA-phA-BHET y el PG-MA-phA, respectivamente.

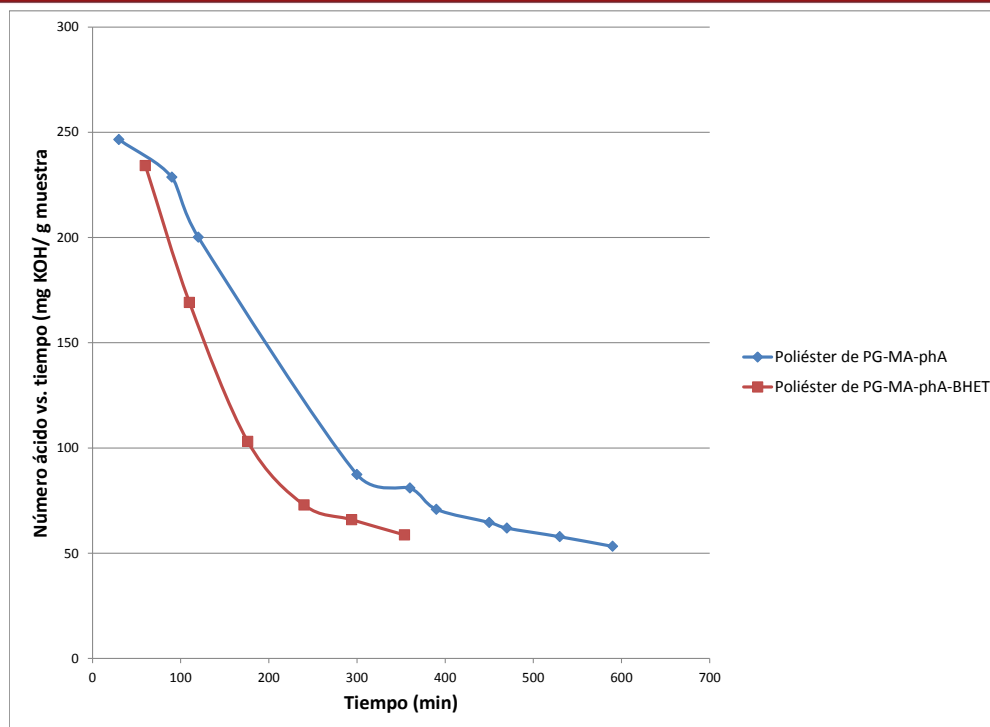


Figura 21. Número ácido vs. tiempo para los poliésteres insaturados de PG.

Tabla 6. Características y propiedades de los poliésteres de PG.

| Poliéster insaturado | Tiempo de reacción (min) | No. Ácido (mg de KOH/g muestra) | Características |
|----------------------|--------------------------|---------------------------------|---|
| PG-MA-phA | 590 | 53 | Fluido altamente viscoso (aparición sólida) opaco y blanquecino |
| PG-MA-phA-BHET | 375 | 57 | Fluido altamente viscoso, opaco y blanquecino |

En la tabla 6 se muestra que la viscosidad observada disminuye de PG-MA-phA a PG-MA-phA-BHET pues, al igual que en los otros poliésteres, el BHET posee una estructura menos rígida que la de los otros componentes. Por otro lado, este glicol forma poliésteres más viscosos que el DEG y EG. Esto se explica por su estructura más rígida con respecto a los otros glicoles empleados lo que genera cadenas con menor flexibilidad.

3.2.4. Síntesis de poliésteres insaturados de 1,4-butanodiol

La síntesis de poliésteres con Butdiol se monitoreó mediante la disminución del número ácido con respecto del tiempo como se presenta en la figura 22. En la gráfica se muestra que la velocidad de disminución del número ácido de los poliésteres decrece de Butdiol-MA-phA-BHET a Butdiol-MA-phA. Esto se debe a que el BHET es más reactivo que el Butdiol, lo que se corrobora con la gran diferencia entre los tiempos de ambas reacciones mostrada en la tabla 7, de 320 a 690 minutos. Es importante mencionar que las reacciones con este glicol fueron más lentas frente a sus análogos con DEG, EG y PG y no se alcanzó los No. ácidos de 50 mg de KOH/g de muestra pues la viscosidad era elevada incluso a la temperatura trabajada.

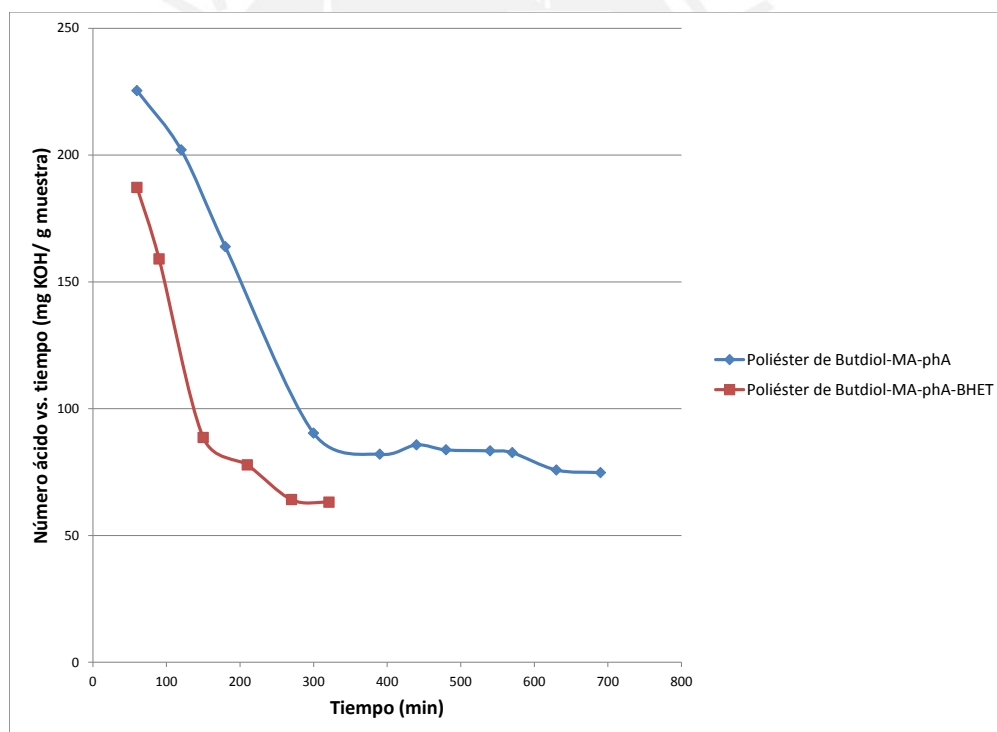


Figura 22. Número ácido vs. tiempo para los poliésteres insaturados de Butdiol.

En la tabla 7 se muestra que la viscosidad observada del poliéster de Butdiol-MA-phA es mayor que la del de Butdiol-MA-phA-BHET. Sin embargo, esto no concuer-

Tabla 7. Características y propiedades de los poliésteres de Butdiol.

| Poliéster insaturado | Tiempo de reacción (min) | No. Ácido (mg de KOH/g muestra) | Características |
|----------------------|--------------------------|---------------------------------|--|
| Butdiol-MA-phA | 690 | 75 | Fluido altamente viscoso (aparición sólida) opaco y blanco |
| Butdiol-MA-phA-BHET | 320 | 63 | Líquido poco fluido, opaco y blanquecino |

da con lo esperado pues el Butdiol posee una estructura flexible. La viscosidad del Butdiol-MA-phA se explicará en la sección 4.2.6.

3.2.5. Síntesis de poliésteres insaturados de 2-etil-1,3-hexanodiol

Los poliésteres de EtHexdiol también se monitorearon mediante la medición de número ácido vs. tiempo como se presenta en la figura 23. Se observó que la reacción del poliéster de EtHexdiol-MA-phA-BHET es más rápida que la de EtHexdiol-MA-phA, ambos reaccionaron durante 600 minutos sin embargo, la primera disminuyó más su número ácido como se muestra en la tabla 8. Esto indica que el BHET es más reactivo que el EtHexdiol. En comparación con los demás glicoles se observó que la reacción es mucho más lenta e incluso no se logró alcanzar valores cercanos a 50 mg de KOH/g de muestra pues el poliéster tenía una viscosidad elevada. Esta lentitud se debería a que el glicol posee grupos hidroxilo poco accesibles. Otro factor que influyó en la baja velocidad de estos poliésteres es que, para poder controlar las reacciones, se llevaron a cabo a temperaturas menores de 180 °C.

En la tabla 8 se aprecia que la viscosidad observada del poliéster EtHexdiol-MA-phA es mayor que la del EtHexdiol-MA-phA-BHET. Esto se debe a que el BHET presenta una estructura menos rígida que la de los demás componentes. Además es importante mencionar que, incluso al número ácido alcanzado, los poliésteres sinteti-

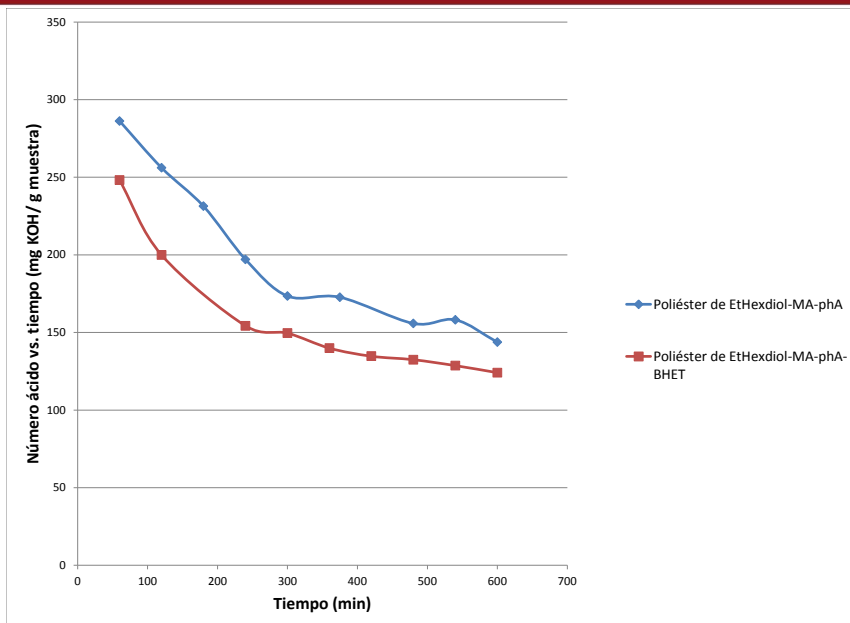


Figura 23. Número ácido vs. tiempo para los poliésteres insaturados de EtHexdiol.

Tabla 8. Características y propiedades de los poliésteres de EtHexdiol

| Poliéster insaturado | Tiempo de reacción (min) | No. Ácido (mg de KOH/g muestra) | Características |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------------|--|
| EtHexdiol-MA-phA | 600 | 144 | Fluido altamente viscoso opaco y amarillento (aparencia lechosa) |
| EtHexdiol-MA-phA-BHET | 600 | 124 | Fluido muy viscoso, opaco y amarillento (aparencia lechosa) |

zados presentaron mayor viscosidad que sus análogos con DEG, EG, PG y Butdiol. Esto se debería a la estructura sumamente ramificada y con gran impedimento estérico que posee el EHexdiol.

Finalmente, al comparar todos los poliésteres sintetizados, se observó que la velocidad de disminución del número ácido y por ende el tiempo de reacción depende de la estructura de los diácidos/anhidridos, así como de los glicoles que reaccionan. Se observó que el MA es más reactivo que el phA o AA. Además, los glicoles presentaron el siguiente orden de reactividad BHET > EG > DEG > PG > Butdiol >> EtHexdiol.

Por otro lado, se encontró que la viscosidad depende de la estructura de sus componentes pues mientras más rígida y compacta es la estructura, más viscoso es el poliéster resultante. La presencia de glicoles con estructuras flexibles como el DEG forman poliésteres menos viscosos, a diferencia de reactivos estéricamente impedidos como el PG o EtHexdiol. Lo mismo ocurre con los diácidos/anhidridos, pues con la estructura flexible de AA la viscosidad disminuye en cambio con la estructura rígida del pH, debido a la presencia de un anillo aromático, aumenta.

3.2.6. Determinación del peso molecular de los poliésteres

Se determinó el peso molecular de los poliésteres mediante análisis de grupos terminales, para ello se halló el número de grupos ácidos e hidroxilos terminales. Para la detección de los primeros, se empleó la medición de número ácido descrita en la sección 3.2.2.1 que consiste en determinar la cantidad de grupos ácido en la muestra mediante una titulación ácido-base con KOH de concentración conocida, en presencia de un indicador de pH.

Los grupos hidroxilo se detectaron mediante una reacción de acetilación de estos grupos con anhídrido acético catalizado por NMIM según el procedimiento descrito en 3.2.2.2. La reacción de acetilación presenta el mecanismo propuesto en la figura 24. Esta acetilación se solía trabajar con piridina, sin embargo, el ion N-acetil-N-metilimidazol es más reactivo y su formación se ve favorecida en presencia del anhídrido acético [34]. Luego, se cuantifican los grupos ácidos presentes mediante una titulación ácido-base con un estándar de KOH en presencia de azul de timol (indicador de pH). Por otro lado, se trabajó con la fórmula presentada en la sección 2.2.3. para el cálculo del No. OH debido a que los poliésteres sintetizados contienen grupos terminales OH y COOH [27].

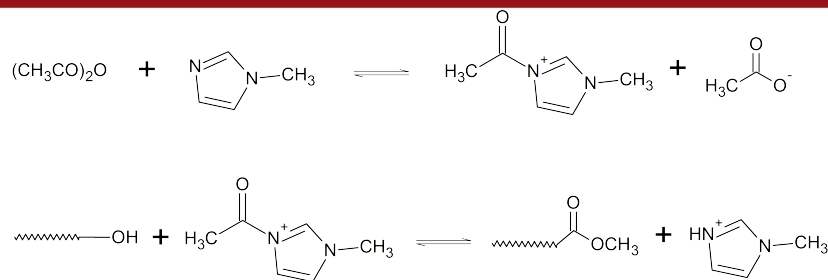


Figura 24. Mecanismo de acetilación del poliéster con NMIM.

Los pesos moleculares promedio de los poliésteres sintetizados se presentan en la tabla 9 y representan entre 5 y 8 unidades estructurales. Sin embargo, los poliésteres de EtHexdiol-MA-phA, EtHexdiol-MA-phA-BHET y PG-MA-phA-BHET poseen solo entre 3 y 4 unidades. Es importante mencionar que los poliésteres que tienen mayores pesos moleculares son el de DEG-MA, DEG-MA-AA, Butdiol-MA-phA y Butdiol-MA-phA-BHET.

Tabla 9. Pesos moleculares de los poliésteres sintetizados.

| Poliéster insaturado | No.ácido (mg de KOH/g muestra) | No.OH (mg de KOH/g muestra) | Peso molecular (g/mol) | unidades estructurales |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|
| DEG-MA | 26 | 81 | 828 | 8 |
| DEG-MA-phA | 59 | 119 | 630 | 5 |
| DEG-MA-phA-BHET | 63 | 92 | 724 | 5 |
| DEG-MA-AA | 29 | 113 | 793 | 7 |
| DEG-MA-AA-BHET | 56 | 114 | 660 | 5 |
| DEG-MA-AA-phA | 59 | 95 | 728 | 6 |
| EG-MA-phA | 54 | 139 | 581 | 6 |
| EG-MA-phA-BHET | 52 | 119 | 657 | 5 |
| PG-MA-phA | 53 | 176 | 489 | 5 |
| PG-MA-phA-BHET | 55 | 145 | 560 | 4 |
| Butdiol-MA-phA | 75 | 85 | 701 | 6 |
| Butdiol-MA-phA-BHET | 58 | 78 | 820 | 6 |
| EtHexdiol-MA-phA | 157 | 31 | 597 | 4 |
| EtHexdiol-MA-phA-BHET | 127 | 108 | 476 | 3 |

Los pesos moleculares obtenidos para los poliésteres basados en DEG se encuentran entre 630 y 828 g/mol, valores menores a los reportados por otros autores. Curtis y colaboradores hallaron que los poliésteres basados en este glicol presentaron pesos moleculares entre 1650 y 1900 g/mol. Sin embargo, estos autores no

consideraron que los poliésteres también poseen grupos OH como terminales de cadena y no los incluyeron en sus cálculos. Una corrección a estos valores disminuiría considerablemente el peso molecular que presentan [18].

Los poliésteres basados en EG se encuentran entre 581 y 657 g/mol y los análogos reportados por Curtis entre 1170 y 1900 g/mol. Por otro lado, en el caso de los poliésteres de PG (489 - 560 g/mol), Curtis reportó pesos moleculares entre 900 y 1600 g/mol y Utpal reportó entre 1045 y 1325 g/mol [18, 24]. En ambos casos los valores presentados por esos autores son superiores a los obtenidos pues no consideraron el número ácido.

En el caso del Butdiol y del EtHexdiol, no se encontraron trabajos previos que hayan sintetizado poliésteres análogos por lo que no se dispone de información de pesos moleculares. Sin embargo, es importante mencionar que el Butdiol alcanzó pesos moleculares mayores en comparación con los demás mostrados en la tabla 9, a excepción del DEG y MA, debido a su estructura lineal y larga. Estos pesos moleculares hicieron que la viscosidad de los poliésteres sea elevada como se mencionó en la sección 4.2.1. Asimismo, se esperaba que el EtHexdiol alcance pesos moleculares incluso mayores a los del Butdiol pues es un glicol largo. Sin embargo, este glicol es altamente ramificado y posee grupos hidroxilo impedidos estéricamente lo que ocasionó que la reacción fuera muy lenta y la mezcla de reacción altamente viscosa. La elevada viscosidad ocasionó también que la reacción no alcanzara el número ácido cercano a 50 mg de KOH/g de muestra, como se mencionó en 4.2.5.

3.3. Caracterización del poliéster insaturado

Los poliésteres insaturados se caracterizaron mediante espectroscopia RMN para determinar sus estructuras, así como comprobar que la reacción ocurrió.

3.3.1. Análisis de espectros RMN de poliésteres de dietilenglicol

En esta sección se presenta tres de los seis poliésteres sintetizados con DEG pues los que contienen AA se analizaron por ^1H -RMN en una investigación previa [35]. Los reactivos empleados en esta sección fueron DEG, MA, phA y BHET. Los espectros ^1H -RMN de los tres primeros se encuentran en los anexos A, B y C respectivamente. El DEG presenta señales δ (integración): 3,00 (1,15), 3,50-3,56 ppm (4,00), 3,58 (1,58) y 3,59-3,66 ppm (3,58), la segunda corresponde a los dos CH_2 contiguos al oxígeno del grupo éter, la primera y tercera a los O-H del glicol y la cuarta a los dos CH_2 contiguos a los grupos O-H. El espectro del MA posee señales δ (integración): 6,41 ppm (0,58) y 7,34 ppm (2,00), la segunda señal corresponde a los CH del anhídrido y adicionalmente se encontró la señal que corresponde a los CH de la estructura del maleato ($-\text{OOC}=\text{CCOO}-$), por la presencia de agua en el medio. El espectro del phA posee las señales δ (integración): 7,66 ppm (0,24), 7,80 ppm (0,24) y 8,08-8,13 ppm (4,00); la última señal se debe a los hidrógenos aromáticos de su estructura anhidra, las otras dos señales corresponden a la estructura del ftalato, la primera corresponde a los CH contiguos al grupo carbonilo y la segunda a los otros CH. Por otro lado, el espectro ^1H -RMN del BHET y sus asignaciones han sido mencionadas en la sección 4.1.

En el espectro ^1H -RMN del poliéster de DEG-MA (figura 25) se encontró las señales correspondientes al DEG y al maleato como reactivos y los correspondientes a la reacción de esterificación entre ambos como se explica en la tabla 10. En la figura 26 se muestra la ampliación del espectro COSY del poliéster y permitió comprobar el acoplamiento entre las señales de los hidrógenos denominadas **re - rf**, **e - f** y **g - h**. El espectro COSY completo aparece en el anexo D.

¹H RMN de poliéster de DEG y MA en acetona-d₆

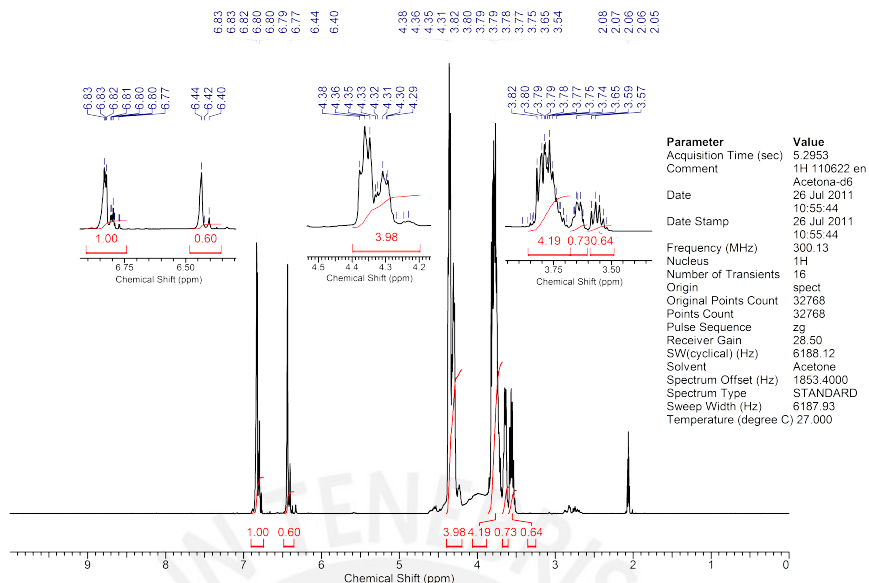


Figura 25. Espectro ¹H-RMN del poliéster de DEG-MA (acetona-d₆, 300 MHz).

Tabla 10. Correlación entre señales del espectro ¹H-RMN y estructura del poliéster de DEG-MA.

| δ Poliéster DEG-MA (ppm) | Asignación | Estructura |
|---------------------------------|------------|------------|
| 3,52 - 3,59 | re | |
| 3,62 - 3,66 | rf | |
| 3,69 - 3,85 | h | |
| 4,23 - 4,38 | g | |
| 6,40 - 6,44 | j | |
| 6,79 - 6,83 | i | |

El ¹H-RMN de la mezcla de reacción entre DEG-phA se muestra en la figura 27 y presenta las señales correspondientes al DEG sin reaccionar, a la estructura del ftalato y adicionalmente, seis señales debidas a los ésteres formados de la reacción

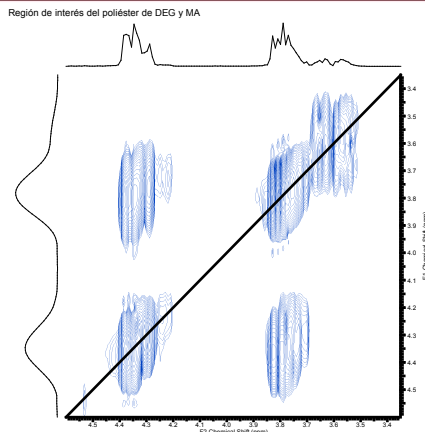


Figura 26. Ampliación del espectro COSY del poliéster de DEG-MA (acetona-d₆, 300 MHz).

entre ambos reactivos como se explica en la tabla 11. Para corroborar el acoplamiento de señales presentadas se usó el análisis bidimensional COSY (anexo E). En la figura 26 se muestra la ampliación del espectro COSY de la mezcla de reacción donde se muestra el acoplamiento entre las señales de los hidrógenos **re - rf**, **e - f** y **a - c**. El espectro COSY completo aparece en el anexo D.

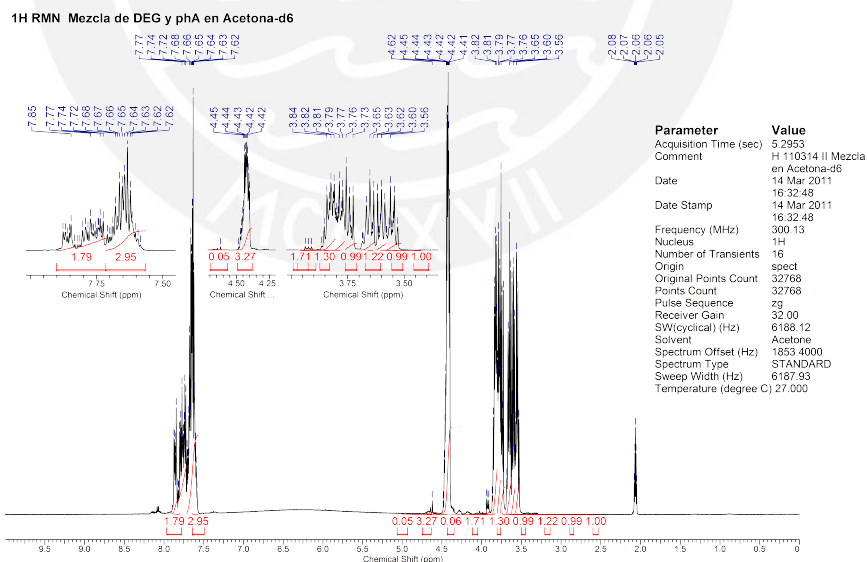


Figura 27. Espectro ¹H-RMN de la mezcla de reacción de DEG-phA (acetona-d₆, 300 MHz).

Tabla 11. Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura de la reacción entre DEG-phA.

| δ Reacción DEG-phA (ppm) | Asignación | Estructura |
|---------------------------------|------------|------------|
| 3,52 - 3,61 | re | |
| 3,59 - 3,62 | e | |
| 3,63 - 3,68 | rf | |
| 3,73 - 3,76 | h | |
| 3,78 - 3,79 | d | |
| 3,80 - 3,87 | c | |
| 4,40 - 4,48 | a | |
| 7,62 - 7,66 | l | |
| 7,67 - 7,85 | k | |

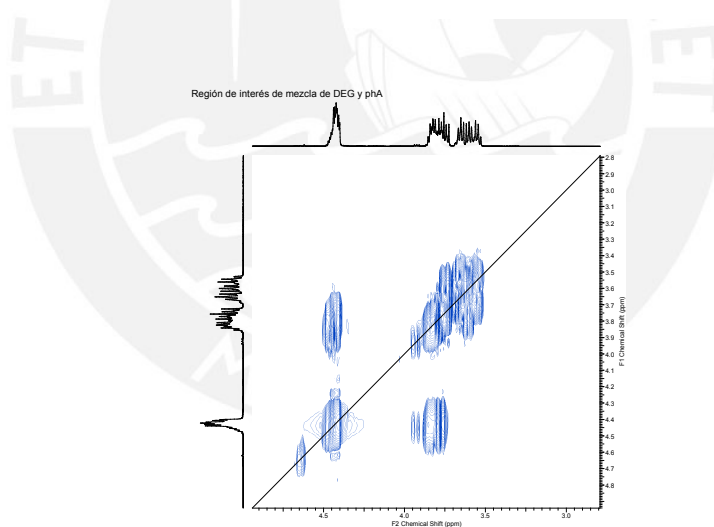


Figura 28. Ampliación del espectro COSY de la mezcla de reacción de DEG-phA (acetona- d_6 , 300 MHz).

El espectro $^1\text{H-RMN}$ del poliéster de DEG-MA-phA, mostrado en la figura 29, presenta señales debidas a los hidrógenos del DEG, maleato, fumarato y del ftala-

to. Además, se encontraron otras señales que se deben a la esterificación del glicol con el maleato/fumarato y el ftalato que se explican en la tabla 11. Se observó que los hidrógenos **e** se superponen con los hidrógenos del reactivo denominados **re** y que este poliéster presenta señales equivalentes a las encontradas en los espectros del poliéster de DEG-MA y de la mezcla de reacción de DEG-phA. Para realizar las asignaciones de las señales del espectro con sus correspondientes estructuras e identificar cuales de las señales de los hidrógenos corresponden a hidrógenos contiguos en las estructura planteadas en la tabla 12, se empleó el análisis bidimensional, COSY. Asimismo, permitió realizar las asignaciones correspondientes. En el anexo F se muestra el espectro COSY del poliéster, que presenta el acoplamiento entre las señales asignadas a los hidrógenos **a - c**, **b - d** y **g - h**.

Por otro lado, se distinguen las señales correspondientes a los hidrógenos del isómero *trans* a 6,77 - 6,93 ppm denominado **i**, diferenciado de los del isómero *cis* (maleato) que aparecen a 6,43 - 6,44 ppm, denominado **j**. Lo encontrado concuerda con Curtis y colaboradores, que reportaron que los protones olefínicos del fumarato tienen un desplazamiento en acetona- d_6 alrededor de 6,98 ppm mientras que los del maleato alrededor de 6,55 ppm [18].

1H RMN de poliéster de DEG,MA,phA en Acetona-d6

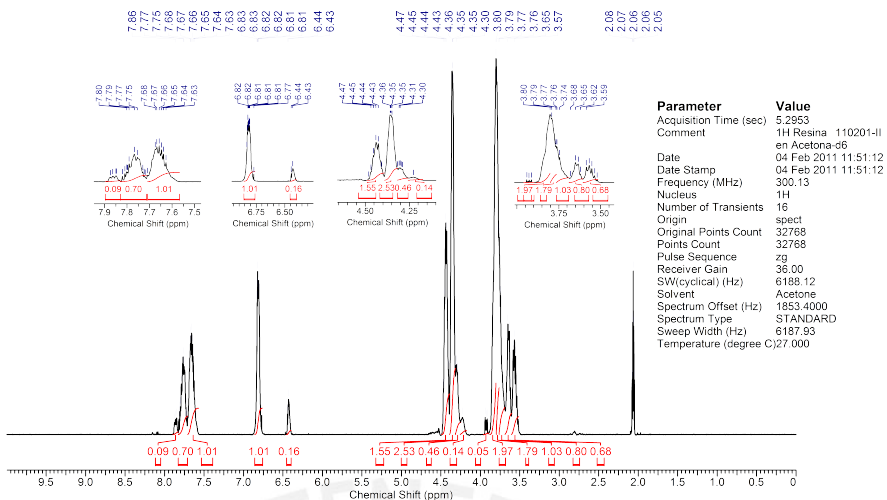


Figura 29. Espectro 1H-RMN del poliéster de DEG-MA-phA (acetona-d6, 300 MHz).

Tabla 12. Correlación entre señales del espectro 1H-RMN y estructura del poliéster de DEG-MA-phA.

| δ Poliéster | Asignación | Estructura |
|--------------------|------------|------------|
| 3,52 - 3,61 | re | |
| (3,52 - 3,61) | e* | |
| 3,62 - 3,68 | rf | |
| 3,68 - 3,76 | f,h | |
| 3,76 - 3,79 | d | |
| 3,80 - 3,87 | c | |
| 4,23 - 4,32 | g | |
| 4,35 - 4,36 | b | |
| 4,41 - 4,48 | a | |
| 6,43 - 6,44 | j | |
| 6,77 - 6,83 | i | |
| 7,64 - 7,68 | l | |
| 7,75 - 7,85 | k | |

* Señal de e y re se superponen para el poliéster DEG-MA-phA

En la figura 30 se muestra la isomerización del maleato con un respectivo fragmento del espectro del poliéster DEG-MA-phA donde se aprecia claramente la diferencia de ambas señales. Esta isomerización se ve favorecida por la temperatura empleada en la polimerización y se observa en todos los espectros de poliésteres que contienen MA. Sin embargo, el grado de isomerización varía para cada poliéster, esto se discutirá y comparará más adelante (Sección 4.3.6).

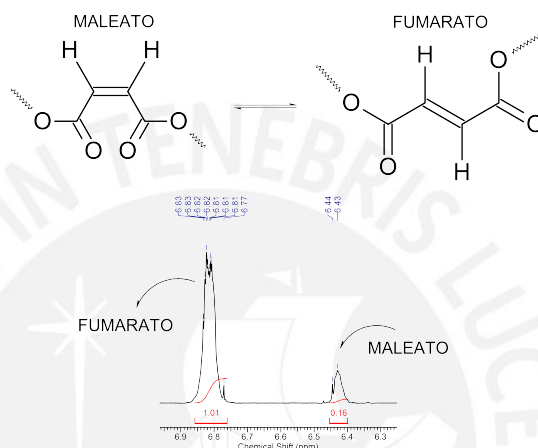


Figura 30. Esquema de la isomerización MA y su correlación en el espectro de ^1H -RMN de poliéster (acetona- d_6 , 300 MHz).

El espectro del poliéster de DEG-MA-phA-BHET, que se muestra en la figura 31, presentó las señales, al igual que se observó en el poliéster anterior, correspondientes al DEG sin reaccionar, a los CH del maleato y fumarato, así como del ftalato. Además, las señales correspondientes a los hidrógenos del producto de reacción entre DEG y maleato/fumarato y entre DEG y el ftalato coinciden con las presentados para el poliéster de DEG-MA-phA en la tabla 11.

Finalmente, el resto de señales se presentan en la tabla 13 y se deben al BHET como reactivo, su dímero, las estructuras producto de la reacción entre BHET y los anhídridos. También aparecen los hidrógenos denominados **q** y **n**, presentes en la

estructura formada por la reacción secundaria de los grupos hidroxilo del DEG con el grupo carbonilo del BHET. Se observó que los hidrógenos aromáticos del BHET no varían su desplazamiento incluso luego de haber reaccionado, como lo indica los hidrógenos denominados **r**. En este espectro, la señal mencionada aparece superpuesta a la señal del **phA** pues poseen desplazamientos similares. Asimismo, se observó la superposición de señales de los hidrógenos **o** y **a**, que corresponde al poliéster de DEG-MA-phA.

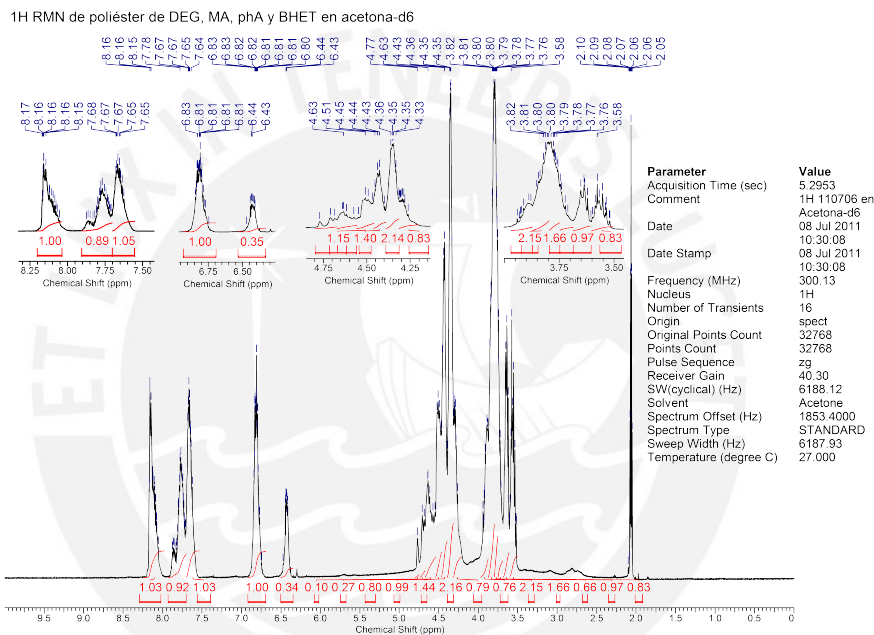


Figura 31. Espectro ¹H-RMN del poliéster de DEG-MA-phA-BHET (acetona-d₆, 300 MHz).

Tabla 13. Correlación entre señales del espectro ¹H-RMN y estructura del poliéster DEG-MA-phA-BHET.

| δ Poliéster DEG-MA-phA-BHET (ppm) | Asignación | Estructura |
|--|------------|------------|
| 3,83 - 3,87 | q | |
| 3,88 - 3,94 | p | |
| 4,40 - 4,45 | o | |
| 4,47 - 4,55 | n | |
| 4,57 - 4,64 | m | |
| 4,68 - 4,71 | l | |
| 4,77 | k | |
| 8,09 - 8,17 | r, m * | |

Para realizar las asignaciones presentadas en la tabla, se empleó el espectro COSY que nos ayuda a identificar el acoplamiento entre los hidrógenos **p-o** y **q-n**, además de los presentados anteriormente, como se muestra en la figura 32. El es-

pectro COSY completo del poliéster se encuentra en el anexo G. A su vez, se empleó una mezcla de BHET y phA, como se muestra en el anexo H, para comprobar el desplazamiento de las señales correspondientes a la formación del enlace éster entre ambos reactivos. Y se asumió como conocida la mezcla de DEG y BHET realizada en una investigación previa [35].

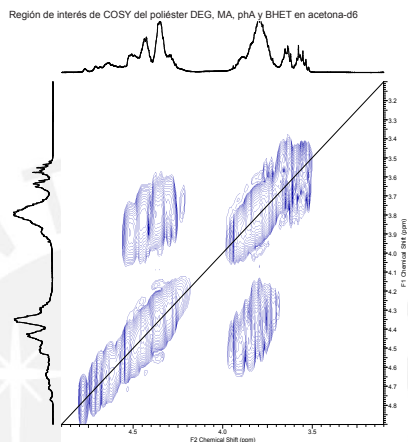


Figura 32. Ampliación del espectro COSY del poliéster de DEG-MA-phA-BHET (acetona- d_6 , 300 MHz).

3.3.2. Análisis de espectros RMN de poliésteres de etilenglicol

Los reactivos que se utilizó en esta sección fueron EG, MA, phA y BHET. Los espectros ^1H -RMN de los tres últimos reactivos fueron analizados en la sección anterior. El ^1H -RMN del EG se muestra en el anexo I, y presenta señales δ (integración): 3,57 ppm (4,00) y 4,30 ppm (1,97), la primera corresponde al CH_2 y la segunda a los O-H del glicol.

El espectro de ^1H -RMN del poliéster de EG-MA, presentado en la figura 33, posee señales correspondientes al EG, al maleato y al fumarato. Además, presenta otras señales debidas a la esterificación que ocurre entre el glicol y el maleato/fumarato

que se explican en la tabla 14.

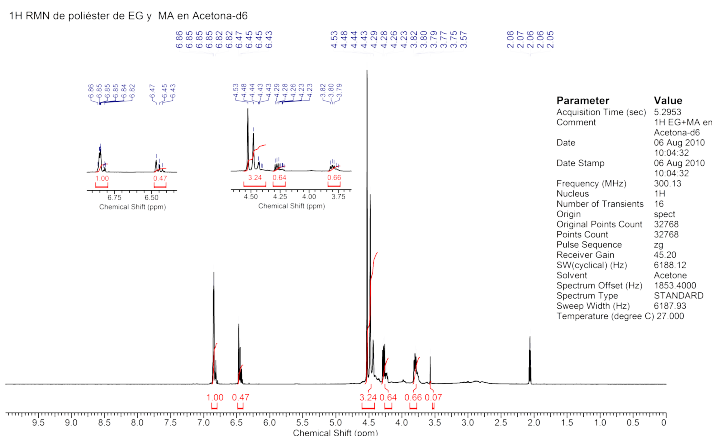


Figura 33. Espectro ¹H-RMN del poliéster de EG-MA (acetona-d₆, 300 MHz).

Tabla 14. Correlación entre señales del espectro ¹H-RMN y estructura del poliéster de EG-MA.

| δ Poliéster EG-MA (ppm) | Asignación | Estructura |
|--------------------------------|------------|------------|
| 3,57 | rc | |
| 3,75 - 3,82 | c | |
| 4,23 - 4,29 | b | |
| 4,43 - 4,53 | a | |
| 6,43 - 6,47 | j | |
| 6,82 - 6,86 | i | |

El espectro del poliéster de EG-MA-phA, presentado en la figura 34, muestra las señales correspondientes al EG, maleato/fumarato, las dos señales del ftalato y la del phA. En la tabla 15 se asignan las otras señales presentes en el espectro, que se deben a las estructuras formadas por la reacción del EG con el maleato/fumarato y del EG con el ftalato. Este espectro presenta las mismas señales mencionadas para el poliéster de EG-MA y se encontró que la señal a 3,78 - 3,86 ppm contiene tanto al hidrógeno denominado **c** como al **h**, esto se debe a que poseen entornos similares y por tanto su desplazamiento se superpone. En la figura 35 se puede comprobar la relación entre los hidrógenos de espines acoplados **c - b**, además de **g - h**. En el anexo J se muestra el espectro COSY del poliéster de EG-MA-phA.

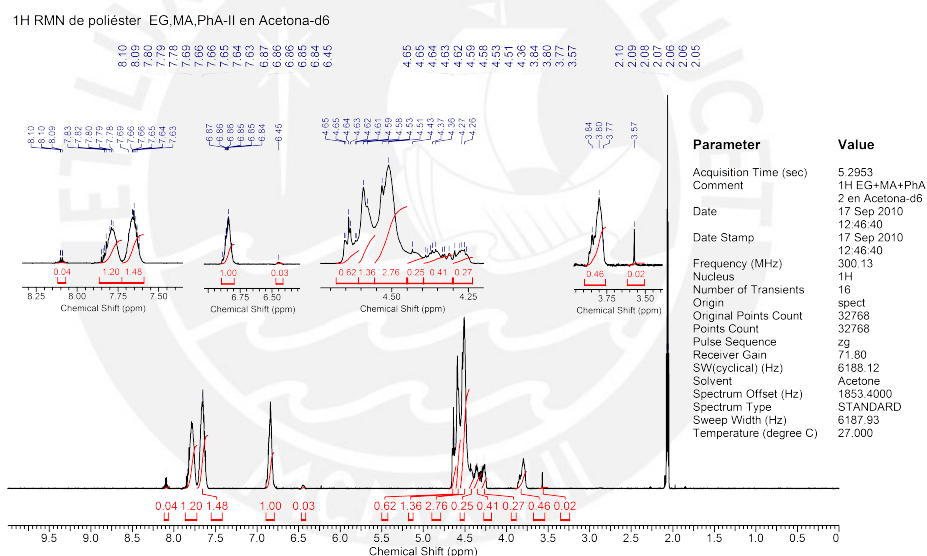


Figura 34. Espectro ¹H-RMN del poliéster de EG-MA-phA (acetona-d₆, 300 MHz).

Tabla 15. Correlación entre señales del espectro ¹H-RMN y estructura del poliéster de EG-MA-phA.

| δ Poliéster | Asignación | Estructura |
|--------------------|------------|------------|
| 3,57 | rc | |
| 3,78 - 3,86 | c, h* | |
| 4,31 - 4,39 | g | |
| 4,43 | f | |
| 4,58 - 4,59 | e | |
| 4,63 - 4,65 | d | |
| 6,45 | j | |
| 6,81 - 6,89 | i | |
| 7,62 - 7,69 | l | |
| 7,78 - 7,85 | k | |
| 8,09-8,10 | m | |

* h sólo aparece en el poliéster de EG-MA-phA

Región de interés de COSY del poliéster de EG, MA y phA

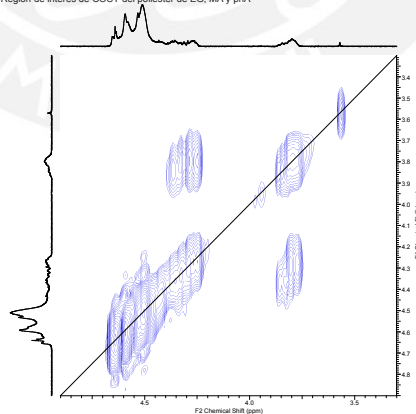


Figura 35. Ampliación del espectro COSY del poliéster de EG-MA-phA (acetona-d₆, 300 MHz).

En el espectro del poliéster de EG-MA-phA-BHET se observan las señales δ ppm (integración): 2,86 - 2,91 (H₂O), 3,58 (0,06), 3,76 - 3,82 (0,45), 3,83-3,87 (0,14), 3,89 -3,92 (0,15), 4,23 -4,30 (0,40), 4,31 - 4,39 (0,35), 4,43 (0,41), 4,48 - 4,53 (1,92), 4,55 - 4,58 (0,65), 4,58 - 4,60 (0,45), 4,62 - 4,64 (1,08), 4,71 (0,39), 4,76 (0,15), 6,42 -6,46 (0,19), 6,79 - 6,87 (1,00), 7,63 - 7,70 (0,91), 7,73 - 7,82 (0,73), 7,83 - 7,89 (0,06), 8,05 - 8,17 (0,96) como se observa en la figura 36.

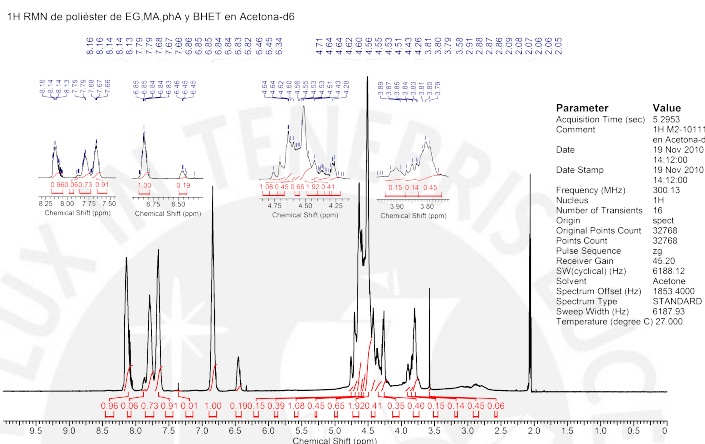


Figura 36. Espectro ¹H-RMN del poliéster de EG-MA-phA-BHET (acetona-d₆, 300 MHz).

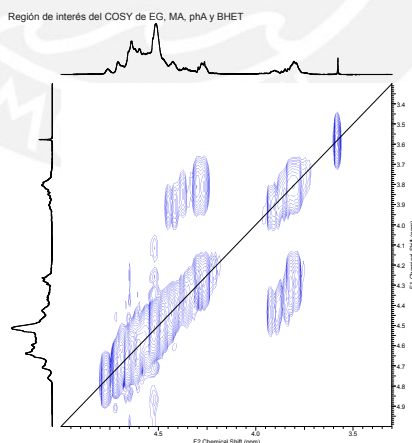


Figura 37. Región de interés del espectro COSY del poliéster de EG-MA-phA-BHET (acetona-d₆, 300 MHz).

La señal a 3,58 ppm corresponde al EG, la presente a 3,89 -3,92 ppm y a 4,43 ppm, se deben a los CH₂ del BHET sin reaccionar, las señales del maleato y fumarato a 6,42 -6,46 y a 6,79 - 6,87 ppm, respectivamente y las señales entre 7,63 - 7,89 ppm corresponden a los dos CH del ftalato. Además, entre 8,05 - 8,17 se observa una superposición de señales debidas a los hidrógenos aromáticos del phA y a los del BHET. Por otro lado, las señales a 4,58- 4,60 ppm corresponden a los CH₂ contiguos al grupo éster del maleato, a 4,71 ppm los CH₂ contiguos al grupo éster del ftalato y a 4,76 ppm que corresponden a los CH₂ diferenciadores del dímero del BHET. Las estructuras se mostraron en la tabla 13 presentada en la sección 4.3.1. Las demás señales presentes en el espectro, se deben a la reacción entre EG y MA y entre EG y phA, como se explicó previamente en la tabla 15, aunque en este caso los hidrógenos **c** y **h** aparecen separados en las señales entre 3,76 - 3,82 ppm y 3,83 - 3,87 ppm. En la figura 37 se presenta un fragmento del espectro COSY del poliéster de EG-MA-phA-BHET, donde se observan las interacciones presentadas en el espectro del poliéster anterior así como el acoplamiento entre los protones de los dos tipos de CH₂ del BHET. En el anexo K se presenta el espectro COSY completo.

3.3.3. Análisis de espectros RMN de poliésteres de propilenglicol

Los espectros ¹H-RMN de los reactivos MA, phA y BHET ya fueron analizados en las secciones anteriores. En el anexo L se muestra el espectro ¹H-RMN del PG presenta las señales δ 1,04 - 1,08 ppm correspondiente al CH₃, 3,32 - 3,43 ppm debida al CH₂ unido a uno de los OH, 3,71 - 3,78 ppm debida al CH unido al otro OH y finalmente, 3,95 - 4,01 ppm la señal de los dos grupos OH presentes.

En el caso de este glicol, se encontró superposición de señales debido a que las estructuras formadas tienen átomos de hidrógeno en entornos muy similares y por

tanto desplazamientos parecidos. Asimismo, los OH no simétricos del glicol permiten que haya dos diferentes puntos de reacción y se forme un mayor número de estructuras. Sin embargo, se ha logrado dilucidar las estructuras correspondientes con ayuda de espectros COSY. Las señales del espectro ¹H-RMN del poliéster de PG-MA como conocidas [35].

En el espectro del poliéster de PG-MA-phA, mostrado en la figura 38, se observan las señales correspondientes al PG sin reaccionar, al maleato, fumarato y las dos señales del ftalato. Las señales del PG son muy débiles debido a que quedó poco glicol en exceso al finalizar la reacción. Las demás señales se explican en la tabla 16 y corresponden a la reacción entre PG y maleato/fumarato y entre PG y ftalato. Se encontró que las señales debidas a la reacción con ambos anhídridos presentaron desplazamientos similares y por tanto, se superponen en el espectro de ¹H-RMN. Con ayuda del espectro COSY se encontró la correlación de los núcleos de hidrógeno conectados a uno o dos enlaces. Las señales que presentan acoplamientos en el espectro son **a - c**, **b - f**; **b - h** y **d - i** (figura 39). El espectro COSY completo se encuentra en el anexo M.

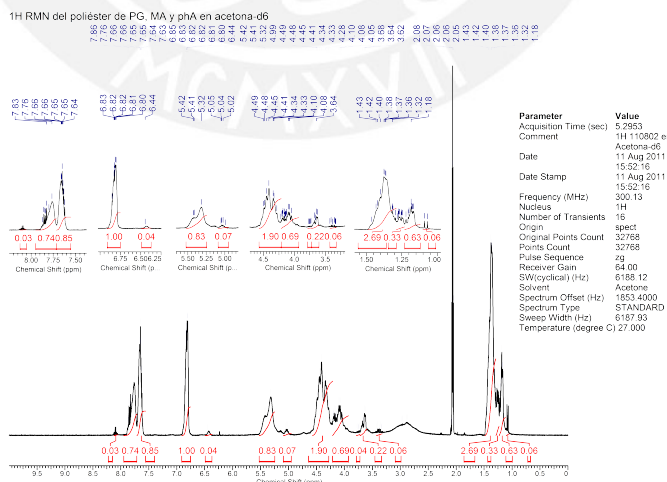


Figura 38. Espectro ¹H-RMN del poliéster de PG-MA-phA (acetona-d₆, 300 MHz).

Tabla 16. Correlación entre señales del espectro ¹H-RMN y estructura del poliéster PG-MA-phA.

| δ Poliéster | Asignación | Estructura |
|---------------------------|-------------|------------|
| PG, MA y phA (ppm) | | |
| 1,07 - 1,09 | rm | |
| 1,17 - 1,22 | m | |
| 1,25 - 1,29 | h | |
| 3,33 - 3,43 | rf | |
| 3,62 - 3,68 | e,f* | |
| 4,20 - 4,49 | c | |
| 4,99 - 5,05 | b | |
| 6,80 - 6,85 | i | |
| 7,62 - 7,66 | l | |
| 7,76 - 7,87 | k | |

* Las señales de e y f se superponen

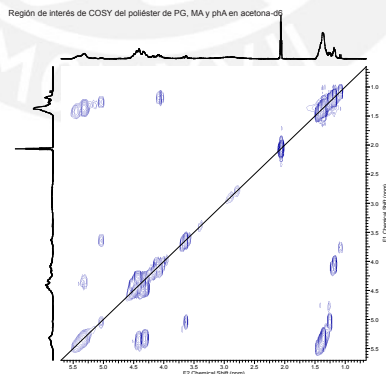


Figura 39. Región de interés de espectro COSY del poliéster de PG-MA-phA (acetona-d₆, 300 MHz).

El poliéster de PG-MA-phA-BHET, presenta las siguientes señales δ ppm (integración): 1,06 - 1,09 (0,39), 1,17 - 1,21 (1,36), 1,22 - 1,28 (0,90), 1,29 - 1,50 (2,16), 3,32 - 3,34 (0,25), 3,58 (0,09), 3,63 - 3,70 (0,45), 3,72 - 3,85 (0,34), 3,87 - 3,92 (0,20), 3,96 - 4,21 (1,64), 4,24 - 4,37 (0,78), 4,41 - 4,55 (1,16), 4,58 - 4,65 (0,64), 4,68 - 4,71 (0,26), 4,77 (0,08), (0,97), 5,01 - 5,05 (0,13), 5,32 - 5,33 (0,06), 6,43 - 66,44 (0,05), 6,80 - 6,86 (1,00), 7,65 - 7,69 (0,95), 7,77 - 7,88 (0,78), 8,10 (0,08), 8,12 - 8,28 (0,83), como se muestra en la figura 40.

En el espectro se observan las señales de los reactivos usados, así como las presentes en el poliéster de PG-MA-phA, mostradas en la tabla 16. Además, al igual que se explicó en los poliésteres glicol-MA-phA-BHET, se observa la señal de los CH₂ del BHET contiguos al grupo éster del MA y del phA a desplazamientos en 4,58 - 4,65 ppm y 4,68 - 4,71 ppm, respectivamente. Finalmente, en 4,77 ppm se observa la señal diferenciadora de los CH₂ del dímero del BHET (Tabla 13). En la figura 41 se presenta un fragmento de la región de interés del espectro COSY. Aquí se corrobora el acoplamiento de las señales mostradas en el poliéster anterior y el acoplamiento de las señales debidas al BHET como reactivo. El espectro COSY completo se encuentra en el anexo N.

1H RMN del poliéster de PG, MA, phA y BHET en acetona-d6

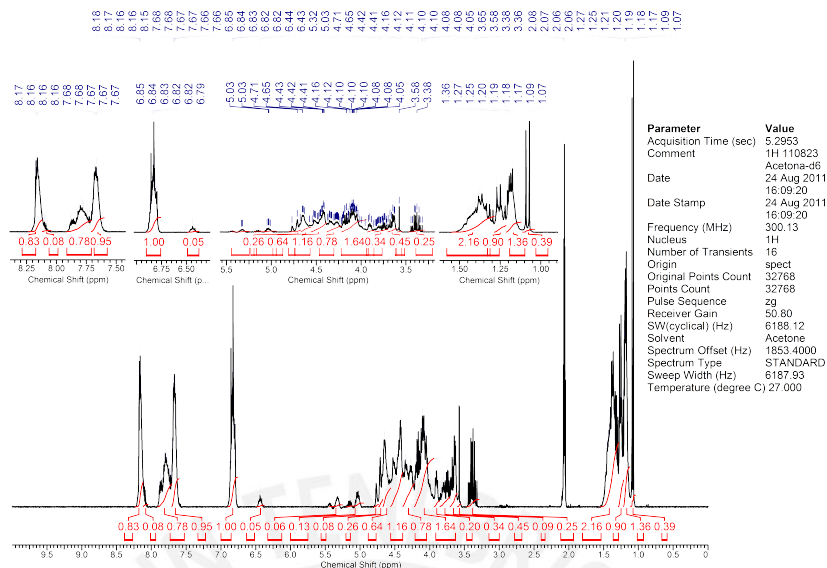


Figura 40. Espectro ¹H-RMN del poliéster de PG-MA-phA-BHET (acetona-d₆, 300 MHz).

Región de interés de COSY del poliéster de PG, MA, phA y BHET en acetona-d6

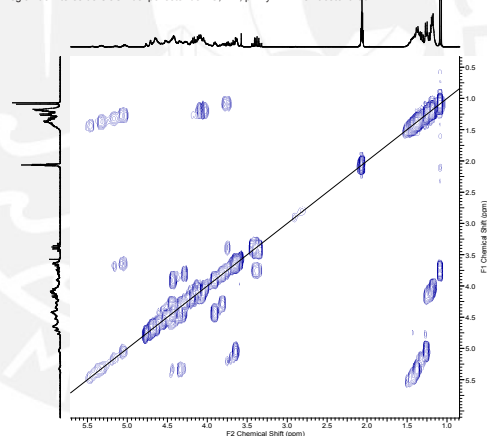


Figura 41. Región de interés de espectro COSY del poliéster de PG-MA-phA-BHET (acetona-d₆, 300 MHz).

3.3.4. Análisis de espectros RMN de poliésteres de 1,4-butanodiol

En esta sección se utilizó Butdiol, MA, phA y BHET. Las señales de los tres últimos se han explicado con anterioridad y el espectro del Butdiol se adjunta en el anexo Ñ.

Este presenta las señales δ (integración): 1,53 - 1,60 (4,03), 3,00 (0,83), 3,53 - 3,59 (4,00), 3,71 - 3,75 (1,73). La primera se debe a los CH₂ más lejanos al grupo OH, la segunda y la cuarta correspondientes a los grupos OH y la tercera debida a los CH₂ unidos al grupo OH. Se corroboró las asignaciones con ayuda del análisis bidimensional HSQC, adjunto en el anexo O. En este espectro se observó que tanto las señales en 3,00 ppm y en 3,71 - 3,75 ppm del espectro ¹H-RMN, no corresponden a ninguna señal en el espectro de carbono ¹³C-RMN, por lo que son hidrógenos unidos a otro átomo, en este caso oxígeno.

Antes de explicar los espectros RMN de los poliésteres se vio necesario realizar el análisis de la mezcla de reacción de Butdiol-MA, así como de Budiol-phA. El espectro del primero se presenta en la figura 42 y presenta señales que corresponden al Butdiol sin reaccionar y al maleato. Adicionalmente, se encuentran otras dos señales que se deben a la formación del éster entre ambos reactivos y se explican en la tabla 17. Se corroboró estas asignaciones con ayuda del espectro COSY como se muestra en el anexo P.

¹H RMN de mezcla de Butdiol y MA en acetona-d₆

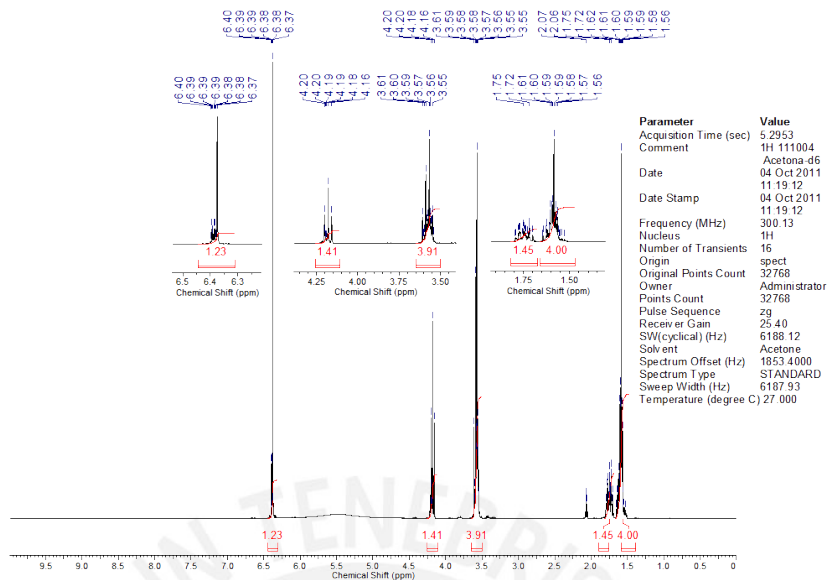


Figura 42. Espectro ¹H-RMN de la mezcla de reacción de Butdiol-MA (acetona-d₆, 300 MHz).

Tabla 17. Correlación entre señales del espectro ¹H-RMN y estructura de la reacción de Butdiol-MA.

| δ reacción de Butdiol-MA (ppm) | Asignación | Estructura |
|---------------------------------------|------------|------------|
| 1,53 - 1,65 | rf | |
| 1,70 - 1,80 | f | |
| 3,54 - 3,61 | rc | |
| 4,16 - 4,20 | c | |
| 6,37 - 6,40 | j | |

El espectro de la mezcla de reacción de Butdiol-phA, mostrado en la figura 43, presenta las señales que corresponden al Butdiol y al ftalato. Así como las señales

debidas a la a esterificación entre ambos explicadas en la tabla 18. Se observó que las señales de los hidrógenos **a** y **b** se superponen pues poseen entornos muy similares. Además, aparecen tres señales del ftalato a diferencia de las dos señales encontradas en los demás espectros. En este caso las señales entre 7,68 y 7,88 ppm corresponden a los CH unidos al grupo éster formado por el ftalato unido a una molécula de glicol y a los CH del ácido ftálico respectivamente, la señal entre 7,62 - 7,67 ppm se debe a los CH contiguos a los mencionados. En el espectro COSY mostrado en la figura 44, se observan los acoplamientos entre los hidrógenos **a - d** y **b - e**, lo cual corrobora las asignaciones realizadas. El espectro COSY completo se encuentra en el anexo Q.

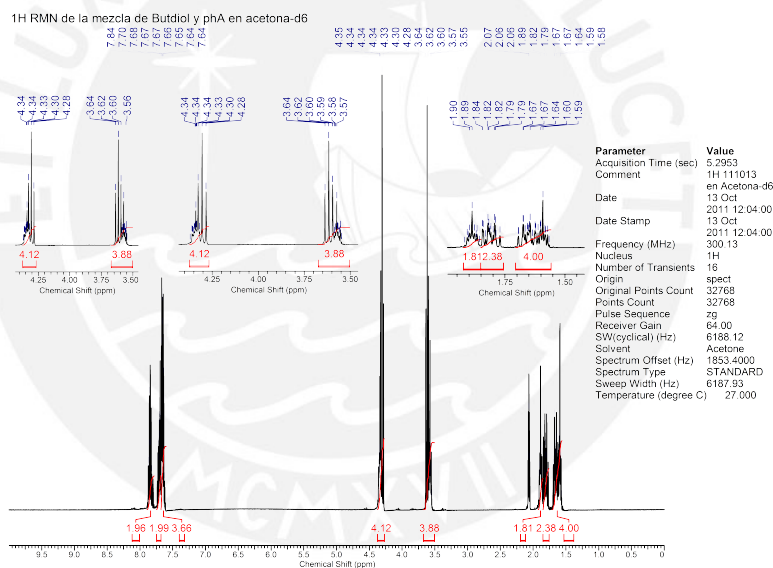
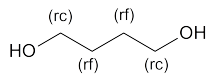
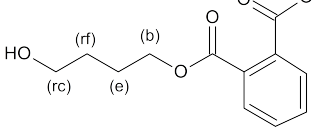
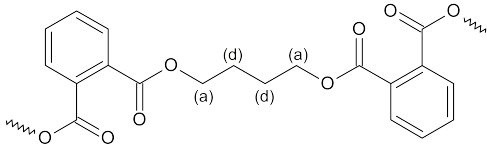
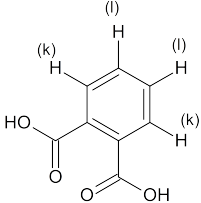


Figura 43. Espectro ¹H-RMN de la mezcla de reacción de Butdiol-phA (acetona-d₆, 300 MHz).

Tabla 18. Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura de la reacción de Butdiol-phA.

| δ reacción de Butdiol-phA (ppm) | Asignación | Estructura |
|--|------------|---|
| 1,59 - 1,67 | rf |  |
| 1,77 - 1,84 | d |  |
| 1,86 - 1,92 | e | |
| 3,55 - 3,64 | rc |  |
| 4,28 - 4,37 | a, b * | |
| 7,62 - 7,67 | l |  |
| 7,68 - 7,74 7,83 - 7,88 | k | |

* señales de **a** y **b** se superponen pues poseen entornos similares

El poliéster de Butdiol-MA-phA se muestra en la figura 45 y presenta las señales correspondientes al Butdiol, al maleato, fumarato, a los dos tipos de CH del ftalato y al phA. Adicionalmente, presenta señales que se explican en la tabla 19 y se deben tanto a la reacción del Butdiol y MA, así como a la del Butdiol y phA. Los acoplamientos entre las señales de los hidrógenos **a - d**, **b - e** y **c - f** se muestran en el espectro COSY (figura 46). El espectro COSY completo se encuentra en el anexo R.

Finalmente, el espectro del poliéster de Butdiol-MA-phA-BHET (figura 47) muestra las señales δ ppm (integración): 1,58 - 1,69 (0,59), 3,56 - 3,63 (0,71), 3,78 - 3,92

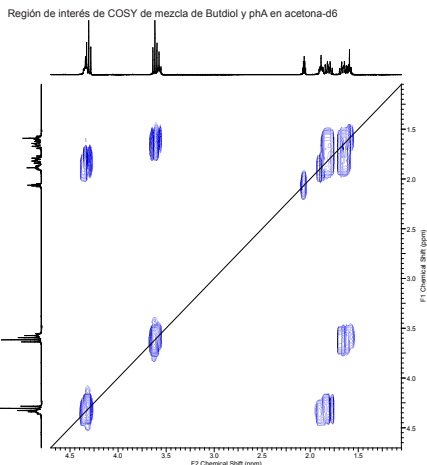


Figura 44. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de Butdiol-phA (acetona-d₆, 300 MHz).

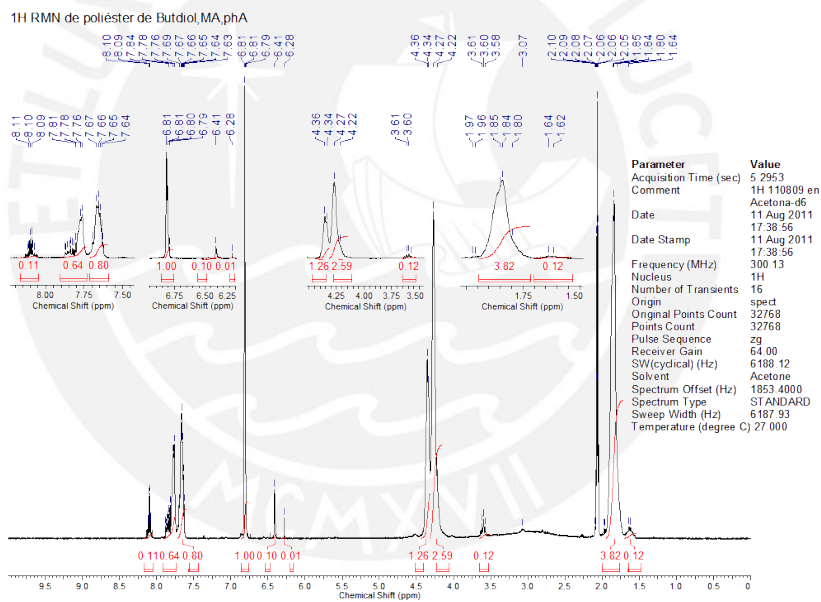


Figura 45. Espectro ¹H-RMN del poliéster de Butdiol-MA-phA (acetona-d₆, 300 MHz).

(0,54), 4,22 - 4,36 (3,94), 4,33 - 4,42 (2,58), 4,47 - 4,52 (0,44), 4,52 - 4,63 (0,87), 4,68 - 4,17 (0,30), 4,77 (0,10), 6,42 (0,93), 6,79 - 6,83 (1,00), 7,65 - 7,69 (1,42), 7,73 - 7,88 (1,03), 8,09 - 8,10 (0,13), 8,11 - 8,17 (1,23).

Se aprecian las señales de los tres reactivos mencionados anteriormente y del

Tabla 19. Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura del poliéster Butdiol-MA-phA.

| δ Poliéster Butdiol-MA-phA (ppm) | Asignación | Estructura |
|---|------------|------------|
| 1,62 - 1,64 | rf | |
| 1,80 - 1,85 | f | |
| (1,80 - 1,85) | d | |
| (1,80 - 1,85) * | e | |
| 3,58 - 3,61 | rc | |
| 4,19 - 4,27 | c | |
| 4,34 - 4,36 | a, b ** | |
| 6,41 | j | |
| 6,79 - 6,81 | i | |
| 7,63 - 7,67 | l | |
| 7,76 - 7,87 | k | |
| 8,07 - 8,12 | k | |

* Señal de d, e y f se superponen

** señales de a y b se superponen pues poseen entornos similares

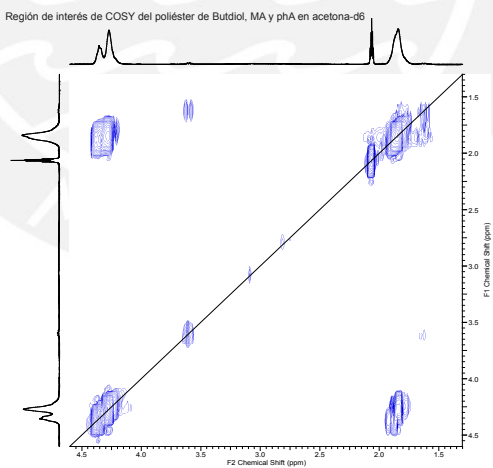
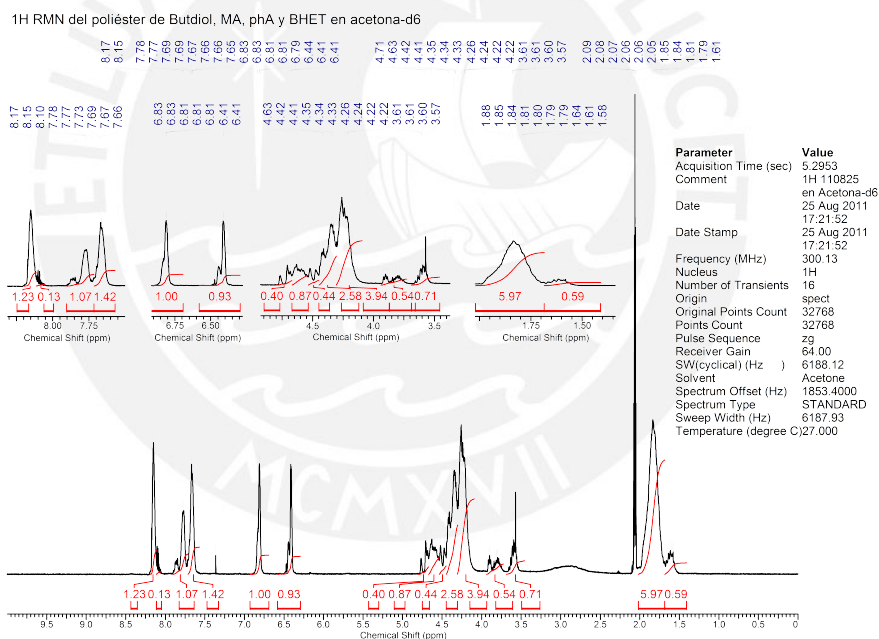


Figura 46. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de Butdiol-MA-phA (acetona- d_6 , 300 MHz).

BHET, así como señales equivalentes a las presentadas en el poliéster Butdiol-MA-phA (tabla 19). Las señales adicionales corresponden al dímero del BHET y a las estructuras formadas por la reacción entre BHET y MA y entre BHET y phA como se ha presentado en sus análogos anteriores. Entre 4,52 - 4,63 ppm se encuentran los CH₂ contiguos al grupo éster unido al MA, entre 4,68 - 4,71 ppm, los CH₂ contiguos al grupo éster unido al phA y en 4,77 ppm la señal diferenciadora del dímero del BHET. Estos desplazamientos coinciden con lo que anteriormente se ha mencionado. El espectro COSY correlaciona, además de los acoplamientos mencionados con anterioridad, los dos tipos de CH₂ del BHET como se presenta en la figura 48. En el anexo S se encuentra el espectro COSY completo.



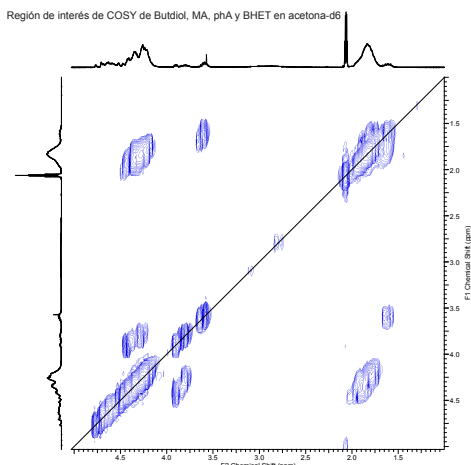


Figura 48. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de Butdiol-MA-phA-BHET (acetona-d₆, 300 MHz).

3.3.5. Análisis de espectros RMN de poliésteres de 2-etil-1,3-hexanodiol

En esta sección se utilizó como reactivos EtHexdiol, MA, phA y BHET. Anteriormente los tres últimos ya se mencionaron. El EtHexdiol presenta las señales a 0,88 - 0,95 ppm debida a los dos CH₃ de la molécula, a 1,35 - 1,51 ppm correspondiente a los tres CH₂ y al CH a uno o dos carbonos de distancia de los grupos OH, a 2,85 - 2,92 ppm a los OH y finalmente a 3,60 - 3,81 ppm el CH₂ y el CH unidos a los OH, como se muestra en el anexo T. Es importante mencionar que en el caso de este glicol existen superposiciones de señales debido a que posee un gran número de protones con entornos similares y posee grupos OH no simétricos.

Se analizó los espectros de una mezcla de reacción de EtHexdiol-MA y otra de EtHexdiol-phA para facilitar la dilucidación de las estructuras y la asignación a las señales correspondientes. El espectro de la mezcla de reacción de EtHexdiol-MA (figura 49) presenta las señales correspondientes al EtHexdiol y al maleato. Además, se observa las señales debidas a las estructuras formadas producto de la reacción

de esterificación entre ambos reactivos como se muestra en la tabla 20. También, se observan señales debidas a la formación de los ésteres entre ambos reactivos como se muestra en la tabla 20. La señal del hidrógeno **e** coincide en desplazamiento con la del reactivo inicial, pues son practicamente equivalentes. En el caso de los CH y CH₂ no contiguos al OH se observa que al reaccionar, algunos de ellos mantienen el desplazamiento de los hidrógenos **d**, los otros desplazaron su señal y se denominaron **c**, pues estos hidrógenos se encuentran más desprotegidos. Finalmente, los CH y CH₂ unidos al grupo éster sufren un cambio considerable con respecto a la señal del reactivo inicial (unidos a un grupo OH). Los acoplamientos entre las señales de los hidrógenos **e - d** y **c - e**; así como **c - b** se muestran en el espectro COSY, permiten corroborar las asignaciones realizadas (Figura 50). En el anexo U se encuentra el espectro COSY completo.

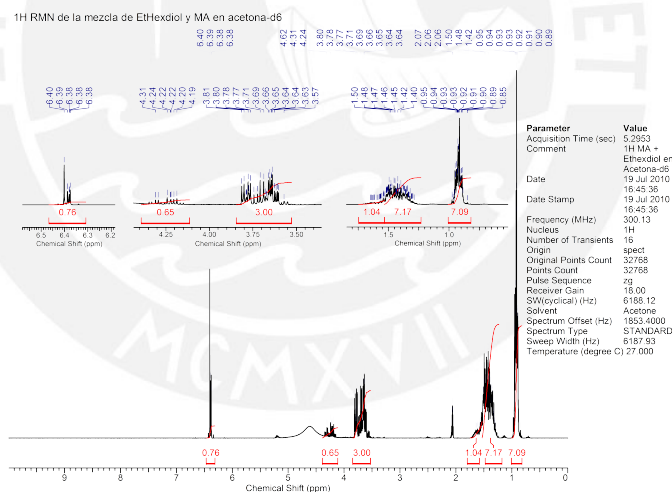


Figura 49. Espectro ¹H-RMN de la mezcla de reacción de EtHexdiol-MA (acetona-d₆, 300 MHz).

Tabla 20. Correlación entre señales del espectro ¹H-RMN y estructura de la mezcla de EtHexdiol-MA.

| δ reacción de EtHexdiol-MA (ppm) | Asignación | Estructura |
|---|------------|------------|
| 0,89 - 0,95 | e | |
| 1,30 - 1,51 | d | |
| 1,54 - 1,65 | c | |
| 3,57 - 3,81 | b | |
| 4,19 - 4,31 | a | |
| 6,38 - 6,40 | j | |

Región de interés de COSY de la mezcla de EtHexdiol y MA en acetona-d₆

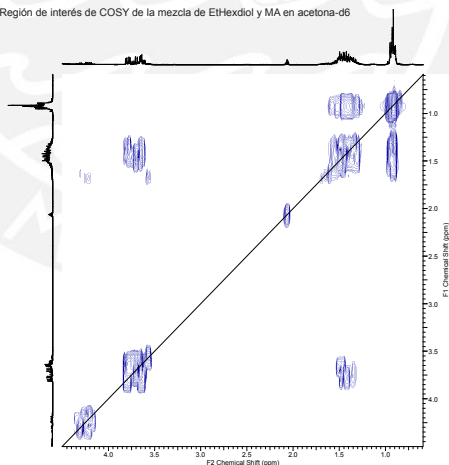


Figura 50. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de EtHexdiol-MA (acetona-d₆, 300 MHz).

El espectro ¹H-RMN de la mezcla de reacción entre EtHexdiol-phA se presenta en

la figura 51 y presenta las señales debidas a los reactivos así como a la interacción entre el glicol y el ftalato. Las señales con sus estructuras respectivas se presentan en la tabla 21. En este espectro se observan señales a desplazamientos un poco mayores que los obtenidos en el caso anterior debido a la presencia del anillo aromático que desprotege más los núcleos con los que interactúa. En el espectro COSY mostrado en la figura 52 se observan los acoplamientos entre las señales presentados con anterioridad, además de las de los hidrógenos **e - c** y **f - c**. En el anexo V se encuentra el espectro COSY completo.

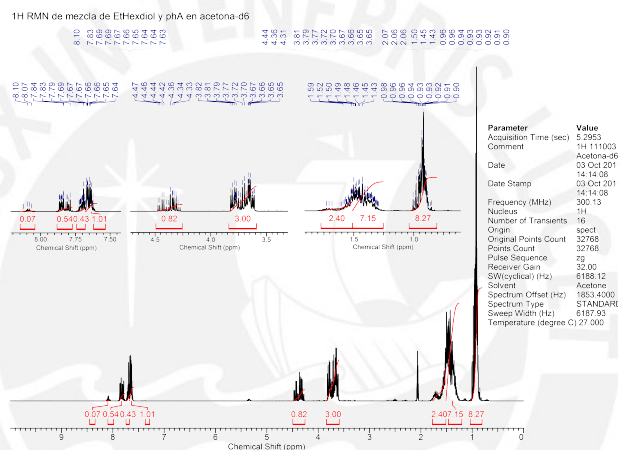


Figura 51. Espectro ^1H -RMN de la mezcla de reacción de EtHexdiol-phA (acetona- d_6 , 300 MHz).

Tabla 21. Correlación entre señales del espectro ¹H-RMN y estructura de la reacción de EtHexdiol-phA.

| δ reacción de EtHexdiol-phA (ppm) | Asignación | Estructura |
|--|------------|------------|
| 0,90-0,96 | e | |
| 1,29-1,52 | d | |
| 1,52-1,73 | c | |
| 3,61-3,82 | b | |
| 4,29-4,47 | f | |
| 7,63-7,65 | l | |
| 7,67-7,70 | k | |
| 7,79-7,87 | k | |
| 8,07-8,13 | m | |

El espectro del poliéster de EtHexdiol-MA-phA (Figura 53) muestra las señales correspondientes a los reactivos y a las estructuras presentes en las dos mezclas mostradas en las tablas 20 y 22. Además, se encontró un conjunto de señales debidas a la presencia de más de un anhidrido/ácido unido al glicol. Esto desprotege a los núcleos y genera señales de mayor desplazamiento como se muestran también en la tabla 22. Los acoplamientos entre las señales de los hidrógenos **h - n**, **h - c**, así como **d - e**, **c - e** y **e - n** permiten corroborar las asignaciones realizadas. En la figura 54 se muestra la región de interés del fragmento COSY. El espectro completo se encuentra en el anexo W.

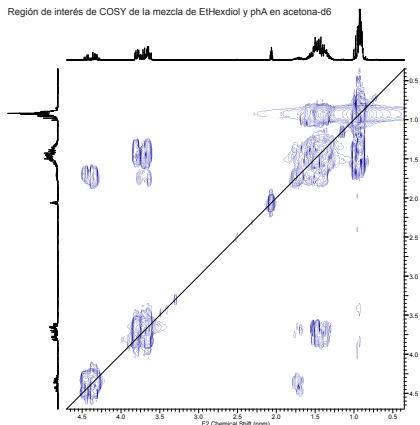


Figura 52. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de EtHexdiol-phA (acetona-d₆, 300 MHz).

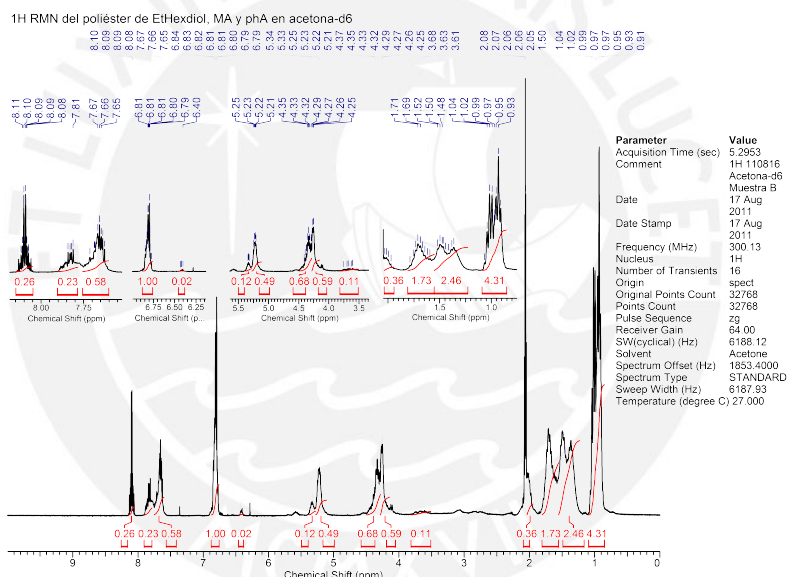


Figura 53. Espectro ¹H-RMN del poliéster de EtHexdiol-MA-phA (acetona-d₆, 300 MHz).

Finalmente, se analizó el poliéster de EtHexdiol-MA-phA-BHET. Este presenta las señales δ ppm (integración): 0,93 - 1,04 (4,38), 1,36 - 1,54 (2,70), 1,59 - 1,76 (1,58), 1,97 - 2,05 (0,3), 3,55 - 3,90 (0,42), 4,26 - 4,47 (1,53), 4,52 - 4,58 (0,37), 4,61 - 4,7 (0,86), 4,76 (0,08), 5,21- 5,22 (0,40), 5,32 (0,17), 6,40- 6,42 (0,10), 6,79 - 6,83 (1,00), 7,63 - 7,67 (0,86), 7,79 - 7,87 (0,49), 8,07 - 8,10 (0,23), 8,12 - 8,17 (0,69), como se

Tabla 22. Correlación entre señales del espectro $^1\text{H-RMN}$ y estructura del poliéster EtHexdiol-MA-phA.

| δ poliéster de EtHexdiol-MA-phA(ppm) | Asignación | Estructura |
|---|------------|------------|
| 0,91 - 1,07 | e | |
| 1,36 - 1,52 | d | |
| 1,60 - 1,79 | c | |
| 1,97 - 2,05 | n | |
| 3,61 - 3,76 | b | |
| 4,25 - 4,29 | a | |
| 4,32 - 4,39 | f | |
| 5,21 - 5,25 | h | |
| 5,33 | g | |
| 6,40 - 6,43 | j | |
| 6,77 - 6,84 | i | |
| 7,63 - 7,71 | l | |
| 7,81 - 7,84 | k | |
| 8,07 - 8,10 | m | |

presenta en la figura 55.

Se aprecian las señales de los tres reactivos presentados con anterioridad, EtHexdiol, MA y phA. Las señales del BHET, a pesar de que sí aparecen en los espectros, no se pueden distinguir pues aparecen a desplazamientos similares a los de la reacción entre EtHexdiol y los anhídridos presentados en el poliéster anterior. Las señales que aparecen se deben a la reacción del BHET con MA y phA. Entre 4,52 - 4,58 ppm se encuentran los CH_2 contiguos al grupo éster unido al MA y entre 4,61 - 4,71 ppm, los CH_2 contiguos grupo éster unido al phA. En 4,76 ppm se observa la presencia de

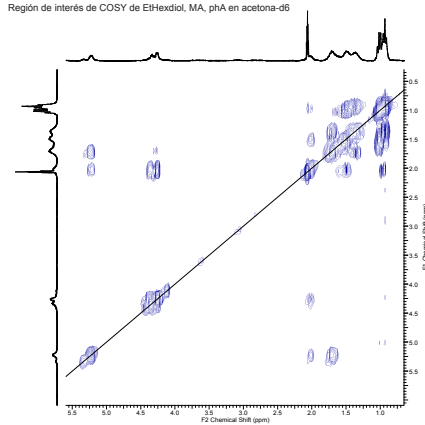


Figura 54. Región de interés de espectro COSY de la mezcla de reacción de EtHexdiol-MA-phA (acetona-d₆, 300 MHz).

la señal diferenciadora del dímero. Los acoplamientos correspondientes se muestran en el espectro COSY adjunto en el anexo X.

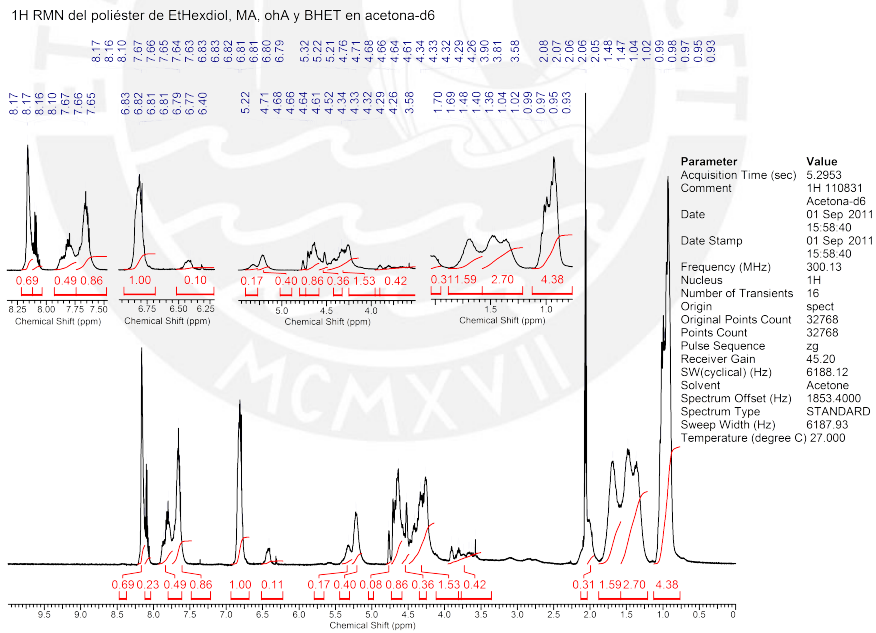


Figura 55. Espectro ¹H-RMN del poliéster de EtHexdiol-MA-phA-BHET (acetona-d₆, 300 MHz).

3.3.6. Análisis del grado de isomerización de los poliésteres

La isomerización *cis-trans* de los enlaces olefinicos que ocurre durante la poliesterificación resulta de gran de interés pues el isómero *trans* es más reactivo con el estireno que el *cis*. Además, esto genera resinas con mejores características de curado, mayor grado de entrecruzamiento y mejores propiedades como resistencia química, entre otras [6, 15, 18].

El espectro ^1H -RMN del reactivo MA presente en el anexo B, como ya se mencionó, solo presenta las señales correspondientes a los dos hidrógenos del anhídrido a 7,34 ppm y a los hidrógenos del maleato, estructura formada por la apertura del anillo en presencia de agua, a 6,44 ppm. Durante la reacción de poliesterificación, la elevada temperatura (190 - 220 °C) favorece la isomerización del maleato a fumarato (isómero *trans*), que presenta una señal a 6,77 - 6,93 ppm, como ya reportaron Curtis y otros autores [6, 15, 18, 19]. La técnica de espectroscopia RMN resulta ideal para analizar la isomerización debido a que ambos isómeros presentan señales a diferentes desplazamientos.

En la tabla 23 se presenta la relación de isomerización de todos los poliésteres sintetizados. Se observa que la isomerización *cis-trans* de los poliésteres depende del glicol en el orden DEG < Butdiol < EG < PG < EtHexdiol. Aunque se observan ligeras anomalías a esta regla general al pasar de una serie a otra, que se podría deber a otros factores que afectan la isomerización, como el tiempo de reacción, peso molecular y la temperatura. Lo encontrado indica que el grado de isomerización depende de la estructura del glicol empleado pues mientras más impedida estéricamente se encuentre su estructura, más difícil será que reaccione con el maleato, lo que favorecerá más la isomerización. En un estudio similar, se ha reportado, para otro conjunto

de glicoles, que la relación de isomerización sigue el orden, DEG < 2,2-dimetil-1,3-propanodiol < EG < PG \approx 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, lo cual coincide con lo mencionado en cuanto al efecto de las estructuras de los glicoles [18].

Tabla 23. Isomerización cis-trans en los poliésteres sintetizados en base a las áreas de las señales del espectro $^1\text{H-RMN}$.

| Poliéster insaturado | Área (trans) | Área (cis) | trans/cis |
|-----------------------|--------------|------------|-----------|
| DEG-MA | 1,00 | 0,60 | 1,7 |
| DEG-MA-phA | 1,00 | 0,16 | 6,3 |
| DEG-MA-phA-BHET | 1,00 | 0,35 | 2,9 |
| DEG-MA-AA | 1,00 | 0,74 | 1,4 |
| DEG-MA-AA-BHET | 1,00 | 0,35 | 2,9 |
| DEG-MA-AA-phA | 1,00 | 0,50 | 2,0 |
| EG-MA-phA | 1,00 | 0,03 | 33,3 |
| EG-MA-phA-BHET | 1,00 | 0,19 | 5,3 |
| PG-MA-phA | 1,00 | 0,04 | 25,0 |
| PG-MA-phA-BHET | 1,00 | 0,05 | 20,0 |
| Butdiol-MA-phA | 1,00 | 0,10 | 10,0 |
| Butdiol-MA-phA-BHET | 1,00 | 0,93 | 1,1 |
| EtHexdiol-MA-phA | 1,00 | 0,02 | 50,0 |
| EtHexdiol-MA-phA-BHET | 1,00 | 0,13 | 7,7 |

La tendencia que tienen los glicoles estéricamente impedidos a isomerizar a *trans* se puede explicar por la conformación espacial de las cadenas de poliéster, con maleato no son lineales, mientras que con fumarato si lo son [18, 19]. Entonces, aquellos glicoles con grupos OH menos accesibles, muy cercanos entre sí o de estructuras estéricamente impedidas como el PG o EtHexdiol reaccionan preferentemente con el fumarato. Por otro lado, un glicol de estructura flexible como el DEG, que es más reactivo y además posee grupos OH más disponibles, no favorece considerablemente la isomerización del MA debido a que no tiene preferencia por ninguno de los dos isómeros y, además, no permite que el maleato tenga suficiente tiempo para isomerizar.

Por otro lado, la presencia de anhídridos reactivos en el sistema incrementa también la conversión de *cis* a *trans*, como se observa al comparar el poliéster de DEG-MA o DEG-MA-AA con uno de DEG-MA-phA. Lo observado se debe a que el phA

compite con el MA para reaccionar con el glicol y da tiempo para que el maleato isomerice. Mientras que se observó que no ocurre lo mismo en presencia del AA, debido a que este diácido es poco reactivo y no compite considerablemente con el MA.

3.4. Curado de la resina de poliéster insaturado

El proceso de curado, como se mencionó en la sección 2.2.2., ocurre mediante una polimerización vía radicales libres, por lo cual los radicales de estireno (o radicales de cadenas cortas de estireno) reaccionan con los dobles enlaces reactivos de las unidades de maleato y fumarato en los poliésteres. Este conjunto de reacciones radicalarias da lugar a una matriz entrecruzada.

Al curar las resinas obtenidas se observó que la temperatura se incrementó gradualmente conforme ocurría el entrecruzamiento pues el proceso es exotérmico. En un inicio, la temperatura aumentó lentamente, debido a que en esta etapa se consume el inhibidor (hidroquinona). Luego de consumirse el inhibidor, los radicales libres empiezan a polimerizar el estireno y el poliéster se entrecruza, por lo que la temperatura se incrementa rápidamente.

Tabla 24. Características del curado de las resinas de DEG curadas.

| Poliéster insaturado | Curado con exposición al aire | Curado en atmósfera de N ₂ | proporción trans/cis |
|----------------------|---|---------------------------------------|----------------------|
| DEG-MA | Curó exceptuando la parte superior | Curó completamente | 1,7 |
| DEG-MA-phA | Curó exceptuando ligeras zonas de la parte superior | Curó completamente | 6,3 |
| DEG-MA-phA-BHET | Curó exceptuando zonas de la parte superior | Curó completamente | 2,9 |
| DEG-MA-AA | Curó exceptuando la parte superior y laterales | Curó completamente | 1,4 |
| DEG-MA-AA-BHET | Curó exceptuando la parte superior | Curó completamente | 2,9 |
| DEG-MA-AA-phA | Curó exceptuando la parte superior | Curó completamente | 2,0 |

Se observó que los poliésteres sintetizados con DEG en el proceso de curado re-

alizado en contacto con el aire formaron matrices con superficies pegajosas, mientras que en presencia de N_2 formaron matrices curadas en su totalidad, como se muestra en la tabla 24. Esto indica que el proceso de curado se ve afectado cuando la mezcla poliéster-estireno se encuentra expuesta al aire, o en presencia de O_2 , y por tanto la reacción de entrecruzamiento en la superficie límite resina/aire se ve impedido. Este fenómeno ocurre porque las moléculas de oxígeno reaccionan fácilmente con los poliésteres e inhiben la reacción, como se muestra en su constante de inhibición $z = k_z/k_p = 14600$ frente al estireno que indica que su presencia en el medio de reacción inhibirá considerablemente la reacción radicalaria. Es por ello que reacciona con radicales presentes en el medio para formar radicales peróxido poco reactivos (Figura 56). Estos radicales reaccionan posteriormente con algún otro radical para dar lugar a productos inactivos [36]. Según se ha reportado también por Pietsch, la reactividad del oxígeno con los radicales es mayor que la del estireno, por ello en presencia de oxígeno observaron una superficie parcialmente curada y pegajosa, sin embargo, debajo de esta capa delgada, la resina había curado completamente. Asimismo, al eliminar el oxígeno las probetas curaron completamente [37].

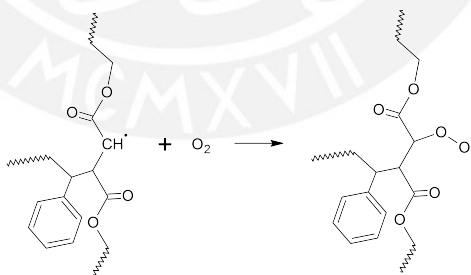


Figura 56. Mecanismo de inhibición de la polimerización radicalaria por el oxígeno.

Por otro lado, se observa en la tabla 24 que el poliéster DEG-MA-phA es el que presentó mejor curado, seguido de DEG-MA-phA-BHET que son aquellos que presen-

tan mayor proporción de isomerización *trans/cis*. Además, las resinas que contienen glicol-MA-phA curaron casi completamente (o completamente) bajo condiciones atmosféricas como se muestra en la tabla 25. El fenómeno mencionado tiene relación con el grado de isomerización a fumarato explicado en la sección 4.3.6, pues este isómero es más reactivo que el maleato frente al estireno en la reacción de entrecruzamiento. Es por ello que poliésteres que presentan mayor cantidad de fumaratos, como los basados en glicoles estéricamente impedidos como PG y EtHexdiol, o los que poseen phA, producirán matrices entrecruzadas sin zonas pegajosas (sin curar). Finalmente, es importante mencionar que la resina curada basada en Butdiol-MA-phA no se pudo curar debido a la elevada viscosidad de esta y su difícil disolución en estireno. Asimismo, la porción que se logró mezclar con estireno se endureció incluso antes de trasvasarse al molde de curado.

Tabla 25. Características del curado de las resinas de EG, PG, Butdiol y EtHexdiol.

| Poliéster insaturado | Curado con exposición al aire | proporción <i>trans/cis</i> |
|-----------------------|--|-----------------------------|
| EG-MA-phA | Curó completamente | 33,3 |
| EG-MA-phA-BHET | Curó exceptuando los bordes | 5,3 |
| PG-MA-phA | Curó completamente | 25,0 |
| PG-MA-phA-BHET | Curó completamente al pasar unos días | 20,0 |
| Butdiol-MA-phA | No se realizó el curado | 10,0 |
| Butdiol-MA-phA-BHET | Curó exceptuando los bordes superiores | 1,1 |
| EtHexdiol-MA-phA | Curó completamente | 50,0 |
| EtHexdiol-MA-phA-BHET | Curó completamente | 7,7 |

3.5. Análisis de propiedades mecánicas

La tabla 26 muestra los valores de la densidad y la resistencia a la compresión de las matrices poliméricas. En el anexo Y se presenta el informe brindado por el Laboratorio No.1 de ensayo de materiales de la Universidad Nacional de Ingeniería con su respectiva tabla de leyenda.

Se observa que las densidades de las resinas se encuentran en el rango de 1,16 y 1,38 g/mL. Las densidades de los poliésteres glicol-MA-phA aumenta siguiendo el orden de glicoles de EtHexdiol < PG < DEG < EG. El orden observado guarda relación con la estructura del glicol y de la interacción que presentan las cadenas entre sí. Esto se debe a que glicoles con estructuras ramificadas y/o largas, como el PG y el EtHexdiol, disminuyen la proximidad de las cadenas en la matriz y generan menos interacciones entre ellos, mientras que glicoles con estructuras lineales y cortas, como el EG, aumentan esta proximidad y con ello la densidad de la matriz resultante. Por otro lado, la incorporación de BHET en la estructura de las resinas aumenta la densidad pues la linealidad y mayor rigidez de la molécula permite que haya mejor empaquetamiento de las cadenas.

Entre los poliésteres de DEG se observa que la resina más densa es la que posee solo DEG-MA pues produce estructuras más uniformes y por tanto mayores interacciones. La densidad disminuye con la introducción del phA que impide la linealidad de las cadenas y por ende evita un mayor empaquetamiento de estas. La introducción del AA otorga flexibilidad a la cadena y genera un efecto similar pues disminuye los puntos de entrecruzamiento.

La resistencia a la compresión indica cuanta fuerza o carga es capaz de soportar un material antes de quebrarse [26]. Se observa que, en general, las resinas que poseen mayores pesos moleculares presentan mayor resistencia a la compresión, como ocurre en la resina comercial (1300 - 1900 g/mol), Butdiol-MA-phA-BHET (820 g/mol) y DEG-MA (828 g/mol). Esto se debe a que un mayor peso molecular en los poliésteres implica que existe mayor cantidad de dobles enlaces por cadena que permiten obtener una mayor densidad de entrecruzamiento en la matriz aumentando la resistencia. Asimismo, estos entrecruzamientos se encuentran separados lo que evitó

Tabla 26. Propiedades mecánicas de las resinas curadas.

| Poliéster insaturado | densidad (g/mL) | Resistencia a la compresión (MPa) | Peso molecular (g/mol) |
|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|------------------------|
| DEG-MA | 1,283 ± 0,002 | 59,428 ± 0,785 | 828 |
| DEG-MA-phA | 1,271 ± 0,004 | 49,524 ± 4,494 | 630 |
| DEG-MA-phA-BHET | 1,272 ± 0,015 | 66,130 ± 1,928 | 724 |
| DEG-MA-AA | 1,258 ± 0,004 | 28,112 ± 3,476 | 793 |
| DEG-MA-AA-BHET | 1,273 ± 0,006 | 33,245 ± 4,471 | 660 |
| DEG-MA-AA-phA | 1,266 ± 0,013 | 51,518 ± 7,456 | 728 |
| EG-MA-phA | 1,304 ± 0,003 | 99,537 ± 29,402 | 581 |
| EG-MA-phA-BHET | 1,382 ± 0,032 | 4,380 ± 2,131 | 657 |
| PG-MA-phA | 1,180 ± 0,011 | 49,099 ± 12,567 | 489 |
| PG-MA-phA-BHET | 1,237 ± 0,009 | 56,650 ± 1,722 | 560 |
| Butdiol-MA-phA | No se realizó | No se realizó | 701 |
| Butdiol-MA-phA-BHET | 1,237 ± 0,008 | 84,206 ± 10,836 | 820 |
| EtHexdiol-MA-phA | 1,155 ± 0,006 | 68,614 ± 3,754 | 597 |
| EtHexdiol-MA-phA-BHET | 1,158 ± 0,029 | 56,094 ± 2,635 | 476 |
| Resina Comercial | 1,189 ± 0,014 | 115,163 ± 7,088 | 1300 - 1900* |

*reportado en otras investigaciones [24]

que las matrices sean quebradizas.

Se observa también que la introducción del BHET en los poliésteres de DEG, MA, anhídrido/diácido mejora la resistencia. Esto se debería a que la estructura del BHET genera más zonas ordenadas lo que contrarresta las zonas amorfas presentes y aumenta la resistencia. Por otro lado, se observó que la presencia de AA como componente de la resina disminuye la resistencia a la compresión (entre DEG-MA-phA y DEG-MA-AA y entre DEG-MA-phA-BHET y DEG-MA-AA-BHET). Esto se podría explicar por la estructura flexible del AA, lo que genera una gran cantidad de zonas ordenadas que hacen que la resina se vuelva menos resistente o quebradiza.

Lo explicado en esta sección coincide con lo reportado según Pimpan y colaboradores, que analizaron el efecto de la estructura del glicol en el empaquetamiento de la resina y por tanto, en la resistencia a la compresión [25]. Así mismo, Farahat evaluó el efecto de la densidad de entrecruzamientos, como variable dependiente del peso molecular y de la tasa de MA empleada, así como la presencia de anillos aromáticos y obtuvo lo explicado anteriormente [38]. Hsieh, Utpal y otros investigadores también

evaluaron las propiedades mecánicas de manera similar [24, 26, 39].



4. Conclusiones

- Se obtuvo el monómero tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET, a partir de la glicólisis del poli(tereftalato de etileno), PET, con etilenglicol (EG). Se alcanzó un rendimiento de 82 % cuando la reacción se llevó a cabo a 190 °C por tres horas, con relación en peso EG:PET de 5:1 y 0,7 % (w/w) de catalizador. El producto fue caracterizado por espectroscopía ^1H -RMN e infrarrojo (IR), así como por la medición del punto de fusión.
- Se sintetizaron poliésteres insaturados basados en el BHET producto de la glicólisis del PET, en conjunto con otro glicol, anhídrido maleico (MA) y anhídrido ftálico (phA) o ácido adípico (AA). Los glicoles que se emplearon fueron dietilenglicol (DEG), EG, propilenglicol (PG), 1,4-butanodiol (Butdiol) y 2-etil-1,3-hexanodiol (EtHexdiol). Se encontró que la reactividad del MA es mayor que la de phA y AA. Y que la reactividad de los glicoles sigue el orden de BHET > EG > DEG > PG > Butdiol >> EtHexdiol. Asimismo, la viscosidad de los poliésteres se ve influenciada por la estructura de sus componentes, pues mientras estos poseen una estructura estéricamente impedida más viscoso es el poliéster lineal.
- La polimerización se verificó por ^1H -RMN y COSY y se logró identificar las señales de los espectros con sus respectivas estructuras en los poliésteres de DEG, EG y Butdiol.
- Los pesos moleculares se determinaron por análisis de grupos terminales (ácido e hidroxilo) y se obtuvo pesos moleculares entre 476 y 828 g/mol que equivalen a entre 5 y 8 subunidades por cadena lineal.

- La isomerización del maleato (*cis*) a fumarato (*trans*) que ocurre durante la reacción de policondensación se determinó mediante la técnica de $^1\text{H-RMN}$. Se comprobó que la isomerización a fumarato se favorece en el siguiente orden de glicoles $\text{DEG} < \text{Butdiol} < \text{EG} < \text{PG} < \text{EtHexdiol}$ y con la presencia de anhídridos reactivos como el phA.
- Se realizó el entrecruzamiento de todos los poliésteres sintetizados mediante una reacción radicalaria con peróxidos a temperatura ambiente en presencia y ausencia de oxígeno. Se comprobó que el oxígeno es un interferente en esta reacción pues se observó una mejora considerable en el curado al realizar el proceso bajo atmósfera de N_2 . También, se encontró que existe una mejora en el proceso de curado a mayor proporción *trans/cis* en las estructuras de los poliésteres.
- En cuanto a las propiedades mecánicas, se encontró que la densidad varió en el rango de 1,16 a 1,38 g/mL y además depende de la estructura de sus componentes siguiendo el orden de glicoles $\text{EtHexdiol} < \text{PG} < \text{DEG} < \text{EG}$, y aumenta con la presencia del BHET. Por otro lado, se comprobó que la resistencia a la compresión aumenta con el incremento del peso molecular y se logró obtener una resistencia de hasta 99,537 MPa (poliéster EG-MA-phA) que resulta comparable al de una resina comercial.

5. Recomendaciones

- Se recomienda que en futuras investigaciones se lleve a cabo la despolimerización empleando otros catalizadores amigables con el medio ambiente, como acetato de calcio y carbonato de sodio. Asimismo, encontrar las condiciones de reacción óptimas para obtener rendimientos comparables a los obtenidos con el acetato de cinc.
- En la síntesis de poliésteres insaturados se recomienda que en trabajos posteriores se encuentren las condiciones óptimas entre tiempo de reacción y cantidad de catalizador para obtener mayores pesos moleculares, pues se observó que estos mejoran el proceso de curado y la resistencia a la compresión.
- Se recomienda realizar la síntesis de poliésteres insaturados usando ácido fumárico como reactivo para así verificar que la presencia de fumarato mejora las características de las probetas curadas en comparación con sus análogos basados en MA.
- Se plantea que en investigaciones futuras se realice la síntesis de resinas de poliésteres insaturados con el producto de glicólisis sin aislamiento previo y evaluar su efecto en la síntesis, así como en las propiedades mecánicas de las resinas.

Bibliografía

- [1] Frigione, M. Recycling of PET bottles as fine aggregate in concrete. *Waste Management*, 30, 1101-1106, 2010.
- [2] Xi, G.; Lu, M. y Sun, C. Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 87, 117-120, 2005.
- [3] Paszun, D. y Tadeusz, S. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, 1373-1383, 1997.
- [4] López-Fonseca, R.; Duque, B.; de Rivas, I.; Arnaiz, S. y Gutiérrez-Ortiz, J.I. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1022-1028, 2010.
- [5] Karayannidis, G.P.; Nikolaidis, A.K.; Sideridou, I.D.; Bikiaris, D.N. y Achillas, D.S. Chemical Recycling of PET by Glycolysis Polymerization and Characterization of the Dimethacrylated Glycolysate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 291, 1338-1347, 2006.
- [6] Feldman, D y Barbalata, A. Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications. *Chapman & Hall*, Londres, 202-221, 1996.
- [7] Suh, D. J.; Park, O. O. y Yoon, K. H. The properties of unsaturated polyester based on the glycolyzed poly(ethylene terephthalate) with various glycol compositions. *Polymer*, 41, 461 - 466, 2000.

- [8] Vaidya, U. y Nadkarni, V. Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste. 1. Synthesis and Characterization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26, 194 - 198, 1987.
- [9] Abdel- Azim, A. Unsaturated Polyester Resins From Poly(Ethylene Terephthalate) Waste for Polymer Concrete. *Polymer Engineering and Science*, 36, 2973-2977, 1996.
- [10] Awaja, F. y Pavel, D. Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41, 1453-1477, 2005.
- [11] Olabisi, O. Handbook of thermoplastics *Marcel Dekker Inc.*, New York, 449-491, 1997.
- [12] Genta, M.; Iwaya, T.; Sasaki, M.; Goto, M. y Hirose, T. Depolymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) in Supercritical Methanol. *Industrial and Engineering of Chemical Ressearch*, 44, 3894-3900, 2005.
- [13] Yoshioka, T.; Motoki, T. y Okuwaki, A. Kinetics of Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Powder in Sulfuric Acid by a Modified Shrinking- Core Model. *Industrial and Engineering of Chemical Ressearch*, 40, 75-79, 2000.
- [14] Shukla, S. R. y Kulkarni, K. S. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1765-1770, 2001.
- [15] Ratna, D. Handbook of Thermoset Resins. *Smithers Group Company*, Shorpsire, 38-41, 83-100, 2009.
- [16] Stoyge, D. y Frietag, W. Resins for Coatings. Chemistry, properties and applications. *Editorial Hanser*, Munich, 81-97, 1996.

- [17] Goodman, S. Handbook of Thermoset Plastics. *Noyes Publications*, El Segundo, Estados Unidos, 97-168, 1998.
- [18] Curtis, L.; Edwards, D.; Simons, R.; Trent, P. y Von Bramer, P. Investigation of maleate-fumarate isomerization in insaturated polyesters by nuclear magnetic resonance. *Industrial & Engineering Chemistry*, 3, 218-221, 1964.
- [19] Szmercsányi, V.; Maros, L. y Zahran, A. Investigations of the kinetics of maleate-fumarate isomerization during the polyesterification of maleic anhydride with different glycols. *Journal of Applied Polymer Chemistry*, 10, 513-522, 1966.
- [20] Gum, R. y Wilson, F. Reaction Polymers. *Hanser Publishers*, Munich, Alemania 153-169, 1999.
- [21] Sandler, R. y Karo, W. Polymer syntheses. *Gulf Professional Publishing*, San Diego, Estados Unidos 68-85, 1992.
- [22] ASTM Standards. D3644 - 06. Standard Test Method for Acid Number of Styrene-Maleic Anhydride Resins. *ASTM International, West Conshohocken, PA*, DOI: 10.1520/D3644-06 , www.astm.org, 2006.
- [23] Parker, E. Unsaturated Polyesters. *Industrial & Engineering Chemistry*, 58, 53-58, 1966.
- [24] Vaidya, U. y Nadkarni, V. Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste. 2. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26, 2056-2060, 1988.
- [25] Pimpan, V.; Sirisook, R. y Chuayjuljit, S. Synthesis of unsaturated polyester resin from postconsumer PET bottles: Effect of type of glycol on characteristics of

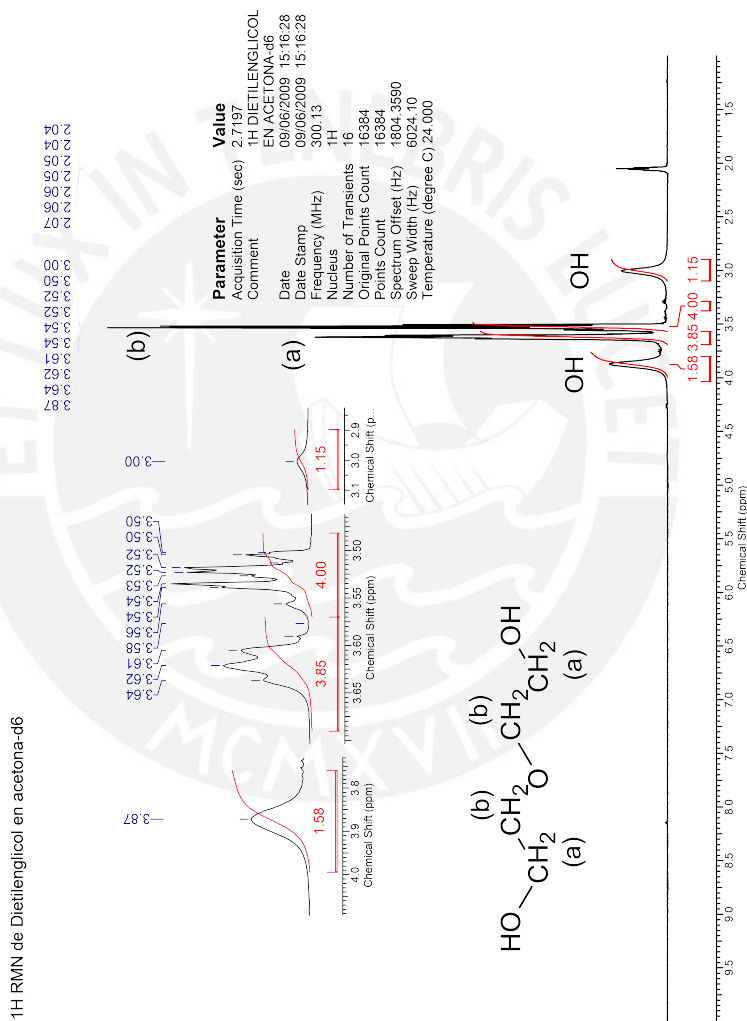
- unsaturated polyester resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 788-792, 2003.
- [26] Nicholson, J. Polymer syntheses. *The Royal Society of Chemistry*, Londres, Reino Unido, 94-137, 1997
- [27] ASTM Standards. E222 - 10. Standard Test Methods for Hydroxyl Groups Using Acetic Anhydride Acetylation. *ASTM International, West Conshohocken, PA*, DOI: 10.1520/E0222-10 , www.astm.org, 2010.
- [28] Fink, J.K. Reactive Polymers Fundamentals and Applications. *Editorial William Andrew Publishing*, Nueva York, Estados Unidos, 46-50, 2006.
- [29] Dee, L.; Biggers, B. y Fiske, M. N-Methylimidazole as a Catalyst for Acetylation of Hydroxyl Terminated Polymers. *Analytical Chemistry*, 52, 572-573, 1980.
- [30] ASTM Standards. D695 - 10. Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics. *ASTM International, West Conshohocken, PA*, DOI: 10.1520/D0695-10 , www.astm.org, 2010.
- [31] Navnath, D.; Vikrant, S. y Shukla, R. Glycolysis of Postconsumer Polyethylene Terephthalate Waste. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 249-254, 2010.
- [32] Vitkauskienė, I y Makuska, R. Glycolysis of industrial poly(ethylene terephthalate) waste directed to bis(hydroxyethylene) terephthalate and aromatic polyester polyols. *CHEMIJA*, 19, 29-34, 2008.
- [33] Wang, H.; Liu, Y. y Li, Z. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids. *European Polymer Journal*, 45, 1535-1544, 2009.

- [34] Connors, K. y Pandit, N. N-Methylimidazole as a Catalyst for Analytical Acetylations of Hydroxy Compounds. *Analytical Chemistry*, 50, 1542-1545, 1978.
- [35] Elgegren, M. Poliésteres insaturados elaborados a partir del reciclaje químico de Poli(tereftalato de etileno), PET, y su aplicación como matriz de encapsulamiento de sales. *Tesis de Licenciatura en revisión por jurados*, Pontificia Universidad Católica del Perú, 2011.
- [36] Odian, G. Principles of Polymerization. *Wiley-Interscience*, Staten Island, Estados Unidos, 94-137, 2004.
- [37] Connors, K. y Pandit, N. Effect of Composition in Radiation Curing of Unsaturated Polyester Coatings. *Industrial & Engineering Chemistry Product research and Development*, 9, 149-154, 1970.
- [38] Farahat, M. Mechanical characteristics of modified unsaturated polyester resins derived from poly(ethylene terephthalate) waste. *Polymer International*, 5, 105-194, 2002.
- [39] Hsieh, T.; Hsieh, K.; Simon, G.; Tiu, C. y Hsu, H. Effect of crosslinking density on the physical properties of interpenetrating polymer networks of polyurethane and 2-hydroxyethyl methacrylate-terminated polyurethane. *Journal of Polymer Research*, 5, 153-162, 1998.

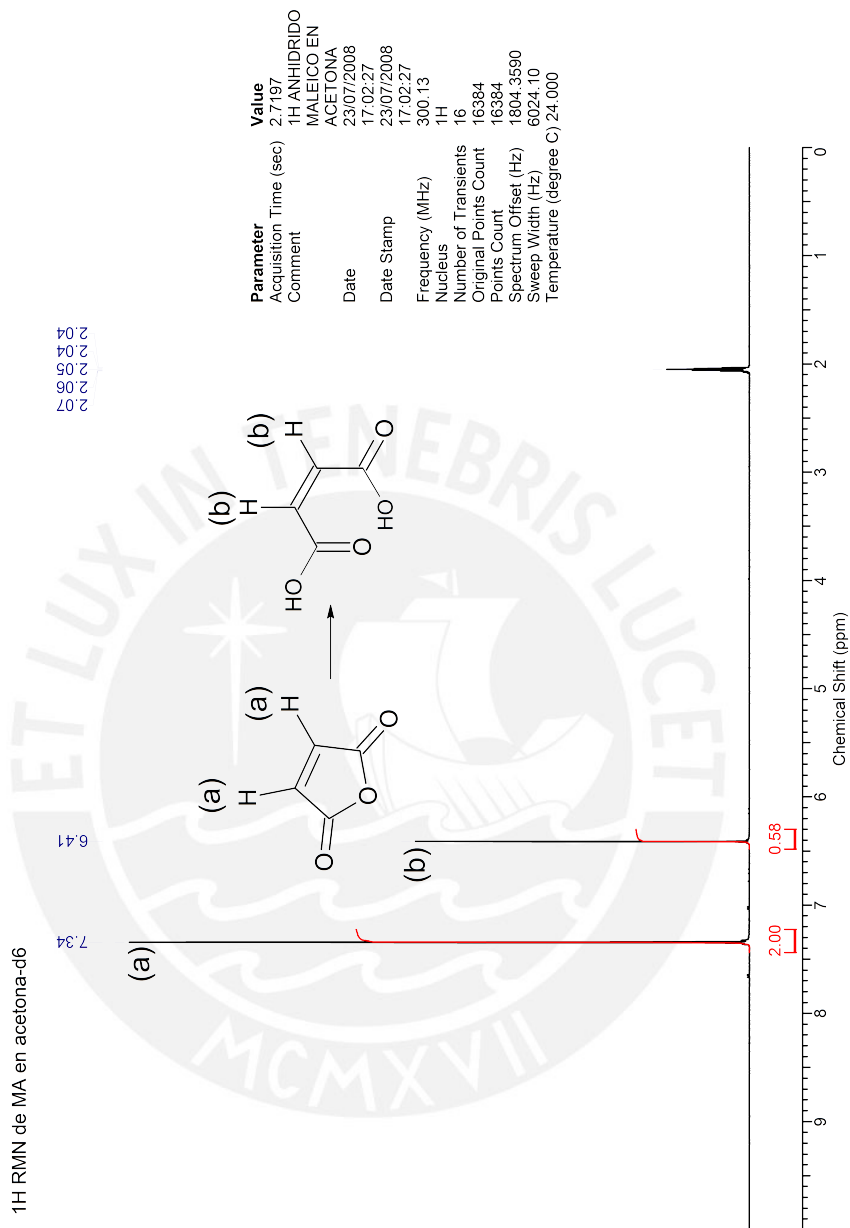
Anexos

Todos los espectros de RMN presentados en esta sección se han realizado en un espectrómetro Bruker de 300 MHz y se usó como solvente acetona-d₆.

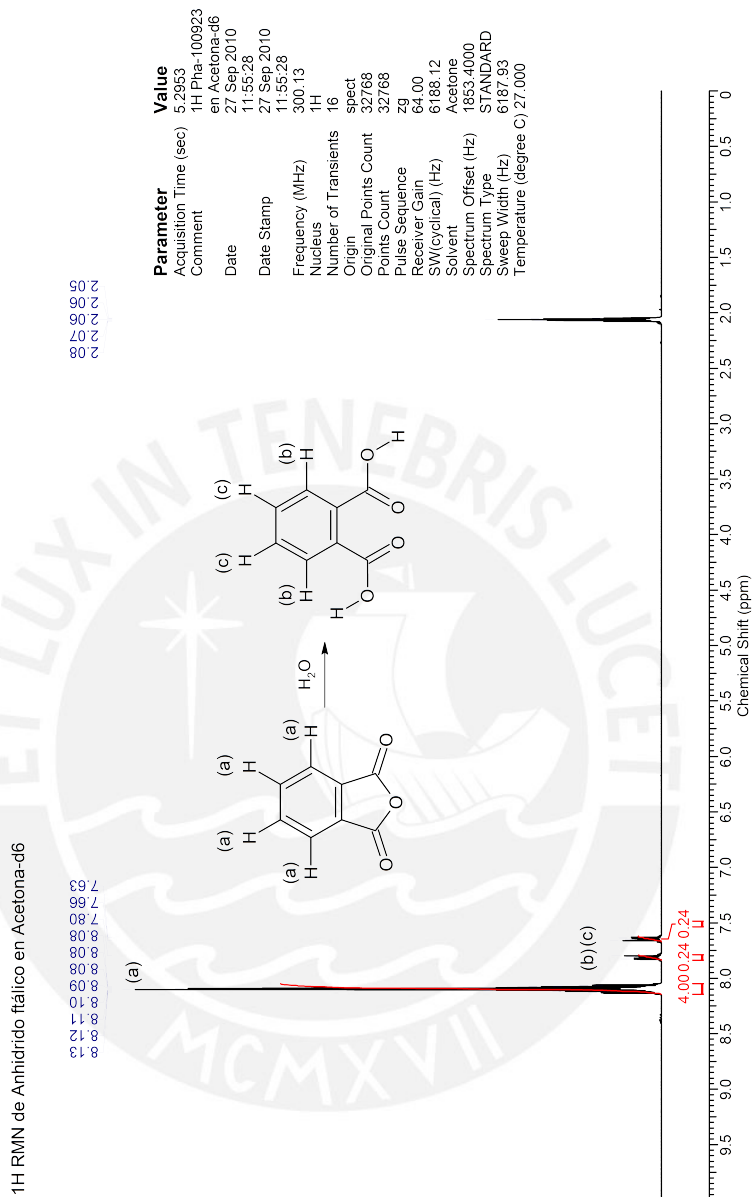
A. Espectro ¹H-RMN del DEG



B. Espectro ^1H -RMN del MA

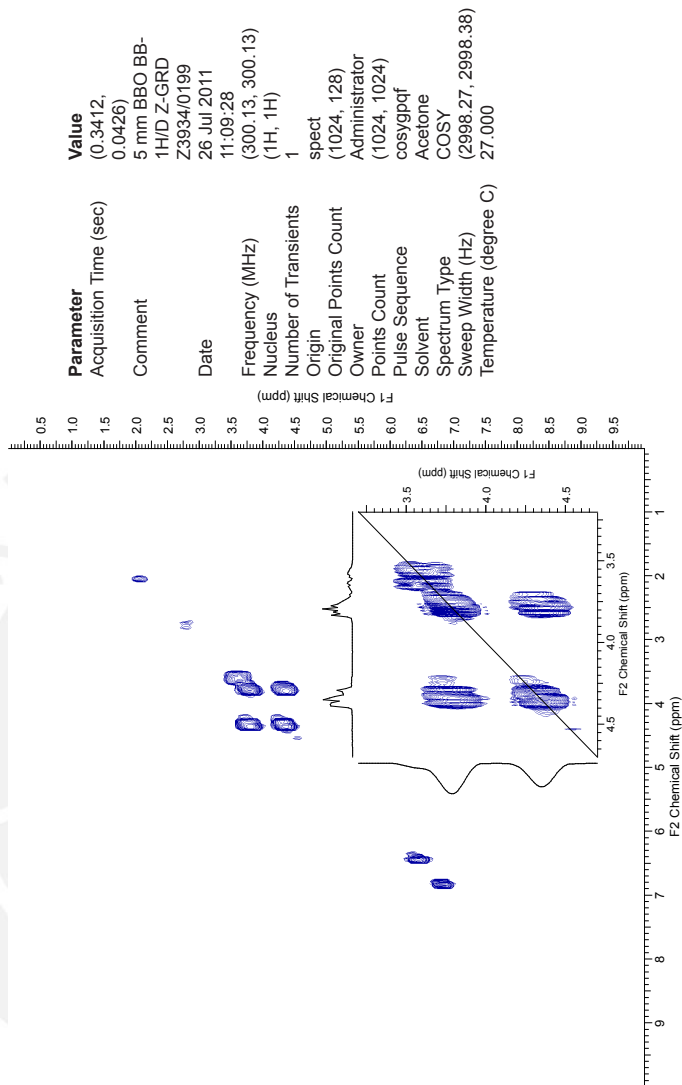


C. Espectro ¹H-RMN del pha



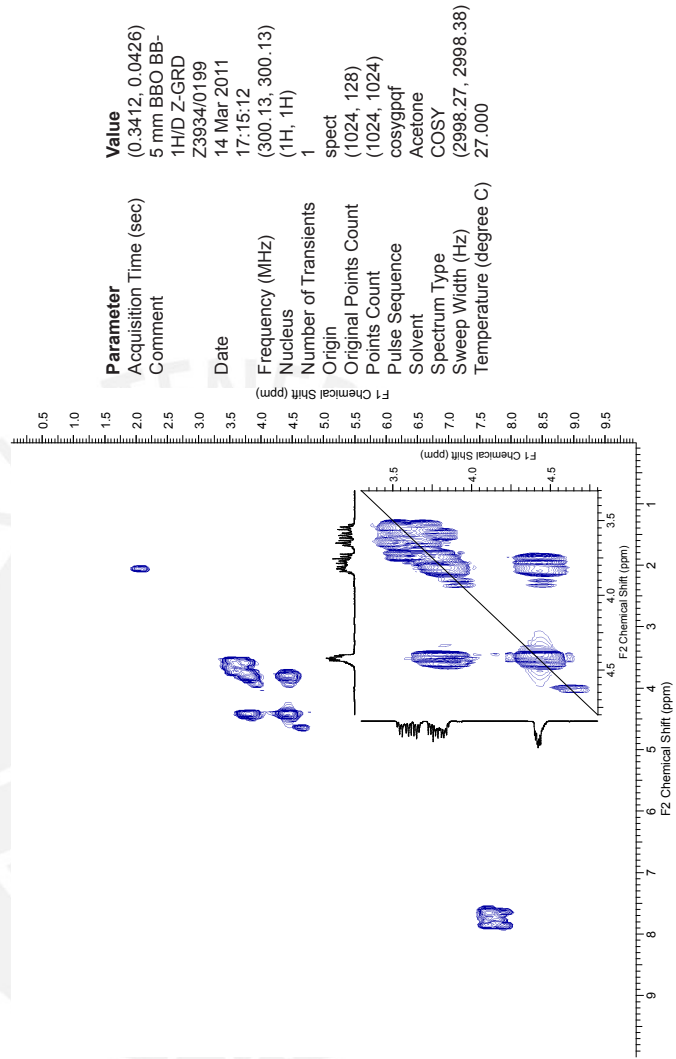
D. Espectro COSY del poliéster DEG-MA

COSY del poliéster de DEG y MA en acetona-d6



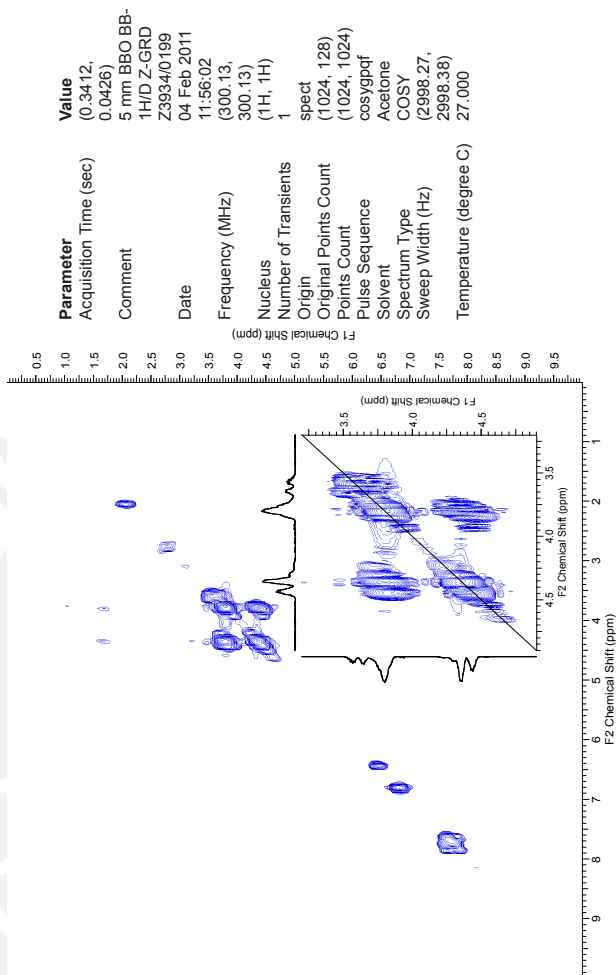
E. Espectro COSY de la mezcla de DEG-phA

COSY de la mezcla de DEG y phA en acetona-d6



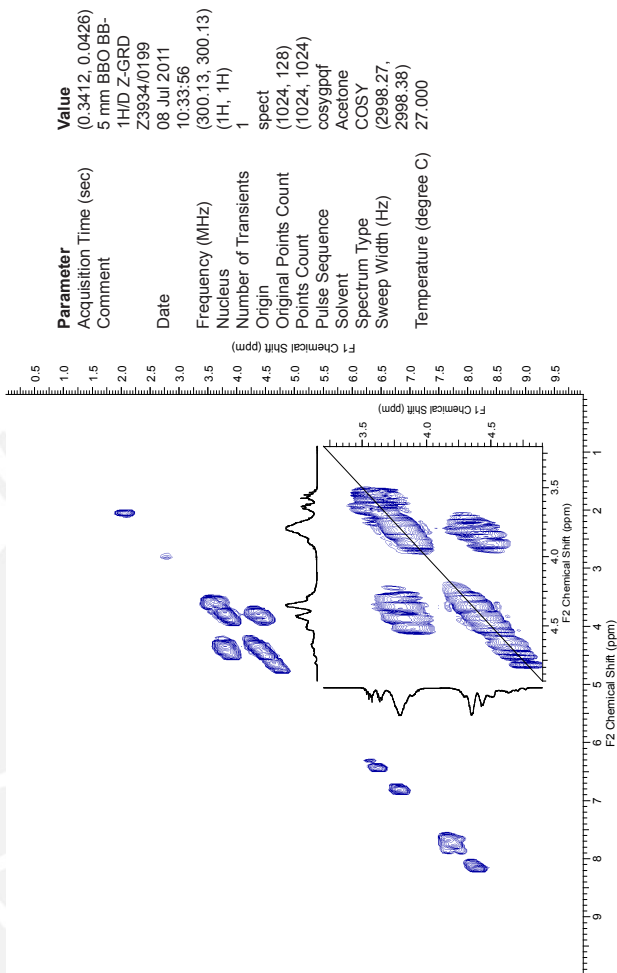
F. Espectro COSY del poliéster de DEG-MA-pHA

COSY del poliéster de DEG, MA y pHA en acetona-d6



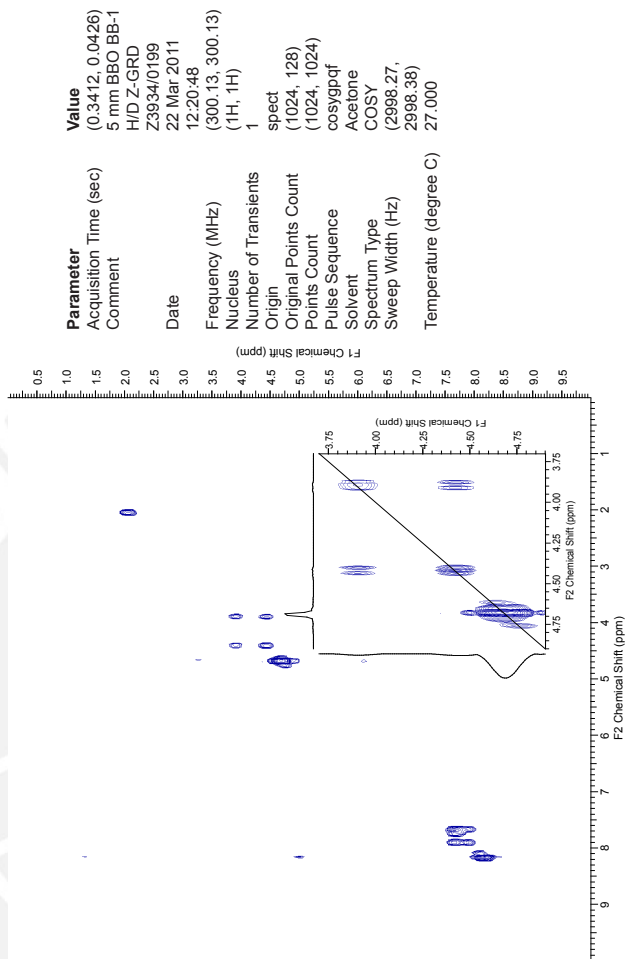
G. Espectro COSY del poliéster de DEG-MA-phA-BHET

COSY del poliéster de DEG, MA, phA y BHET en acetona-d6

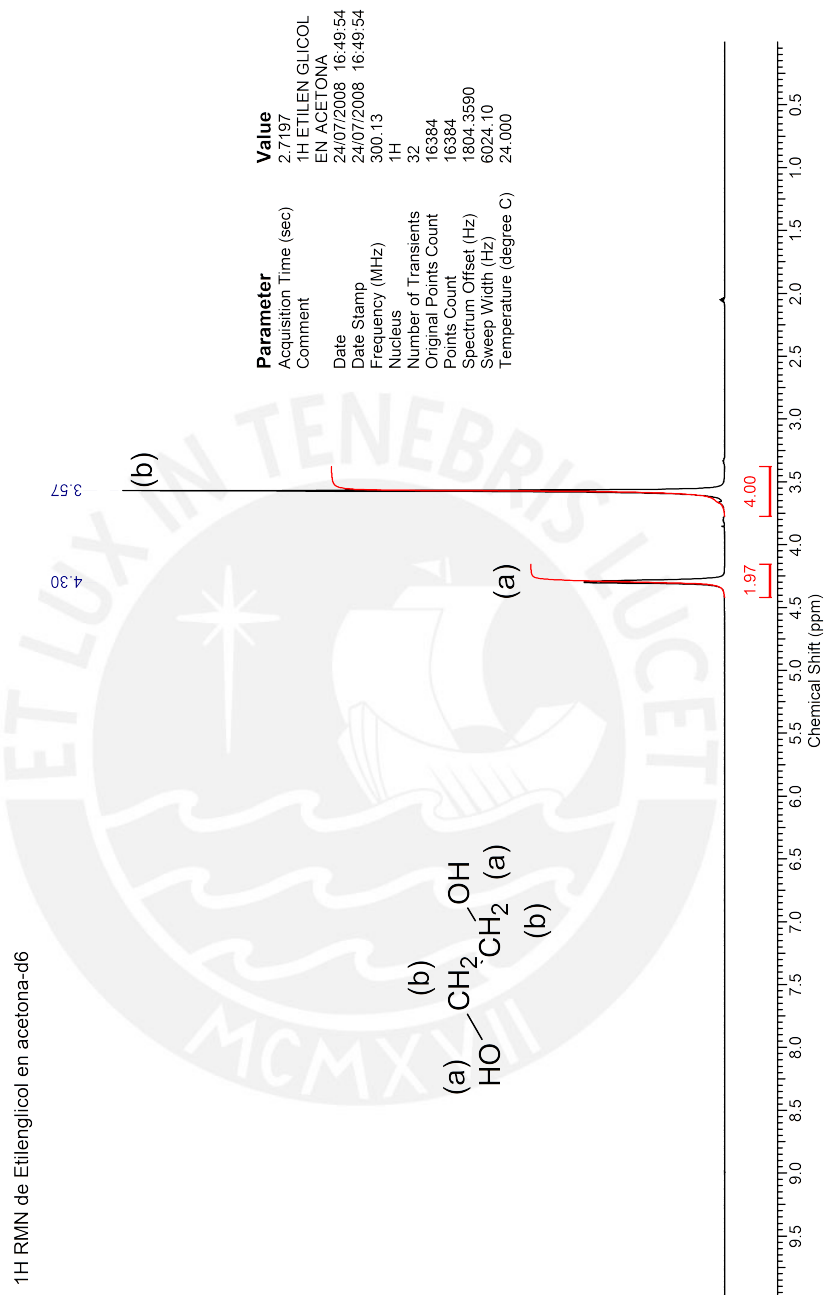


H. Espectro ¹H-RMN de la mezcla de BHET-pha

COSY de la mezcla de BHET y pha en acetona-d6

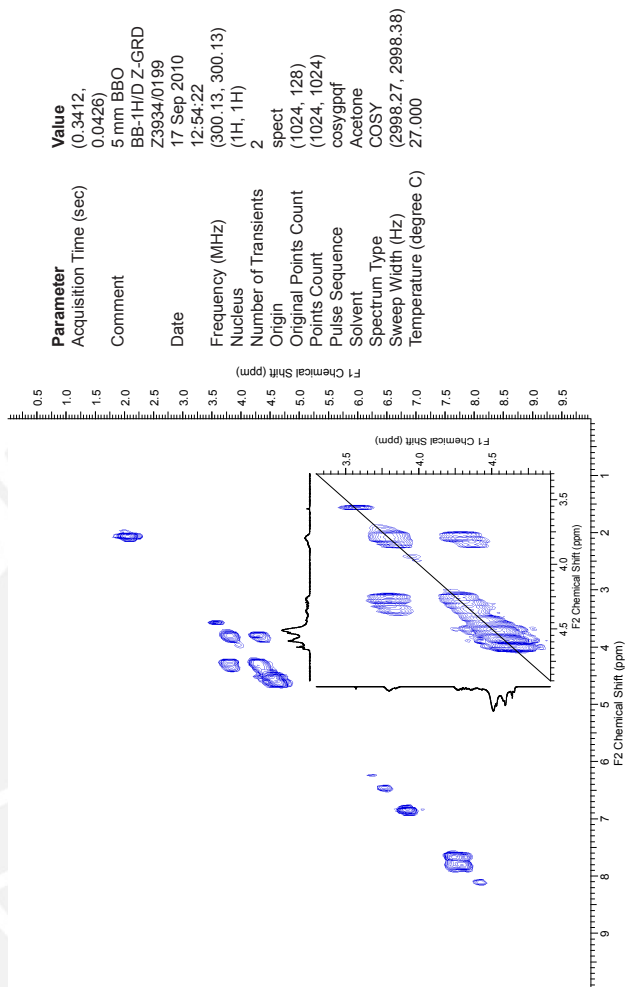


I. Espectro ¹H-RMN del EG



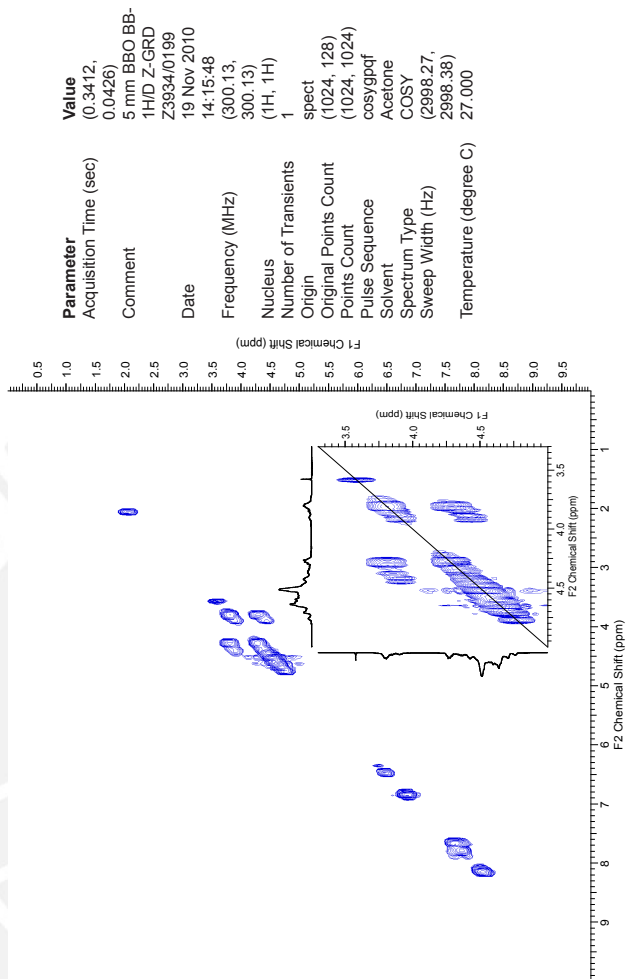
J. Espectro COSY del poliéster de EG-MA-phA

COSY del poliéster de EG, MA y phA en acetona-d6

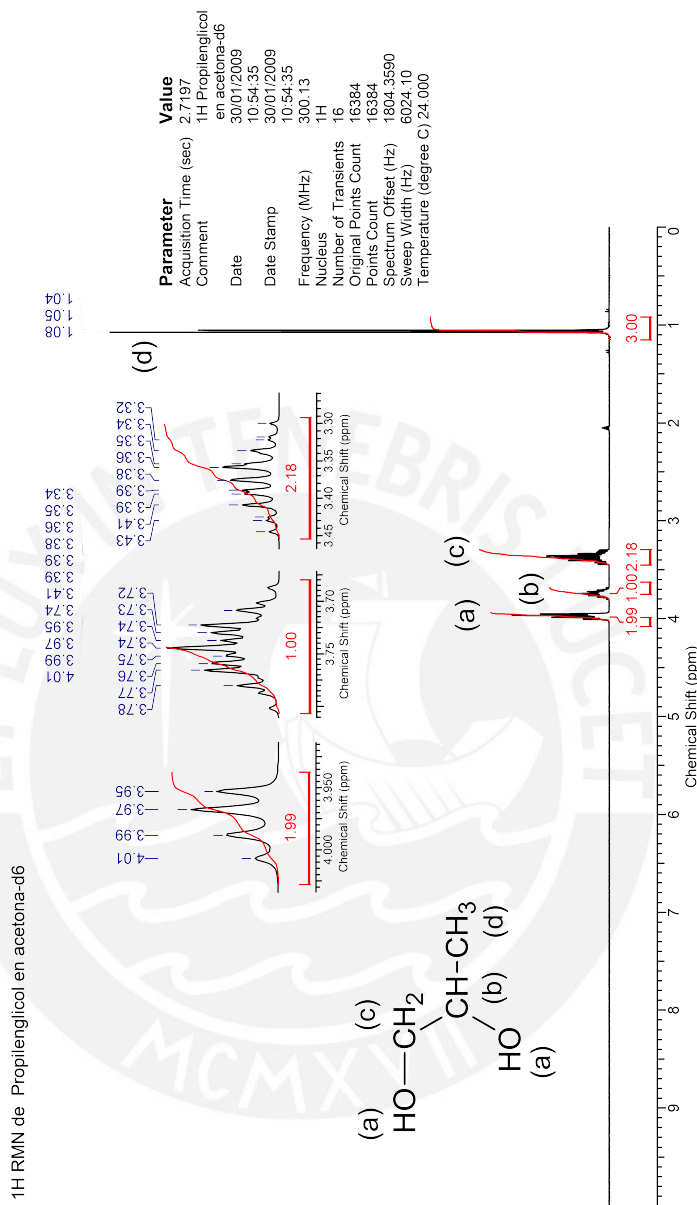


K. Espectro COSY del poliéster de EG-MA-phA-BHET

COSY del poliéster EG, MA, phA y BHET en acetona-d6

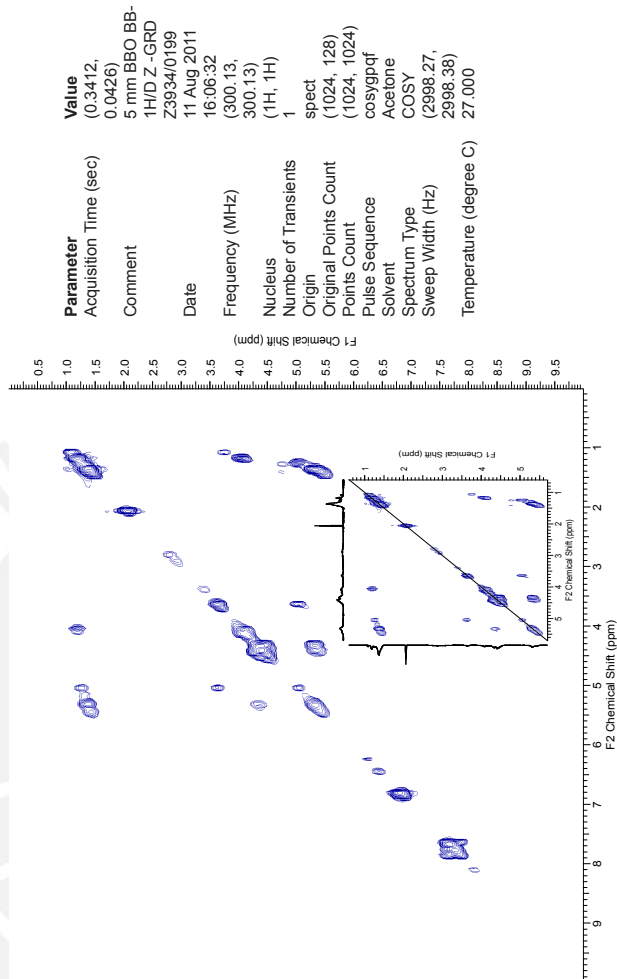


L. Espectro ¹H-RMN del PG



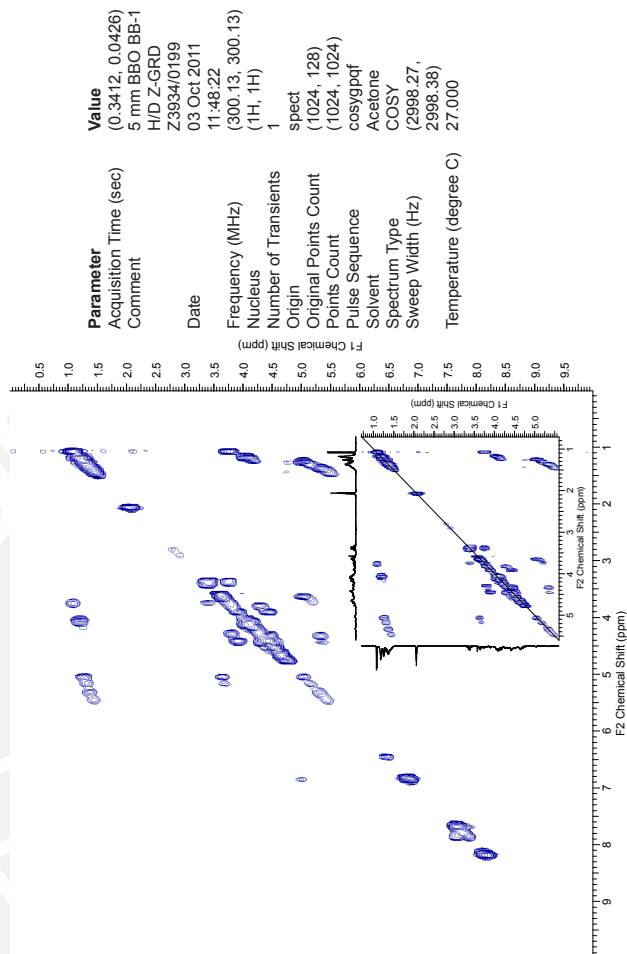
M. Espectro COSY del poliéster de PG-MA-phA

COSY del poliéster de PG, MA y phA en acetona-d6

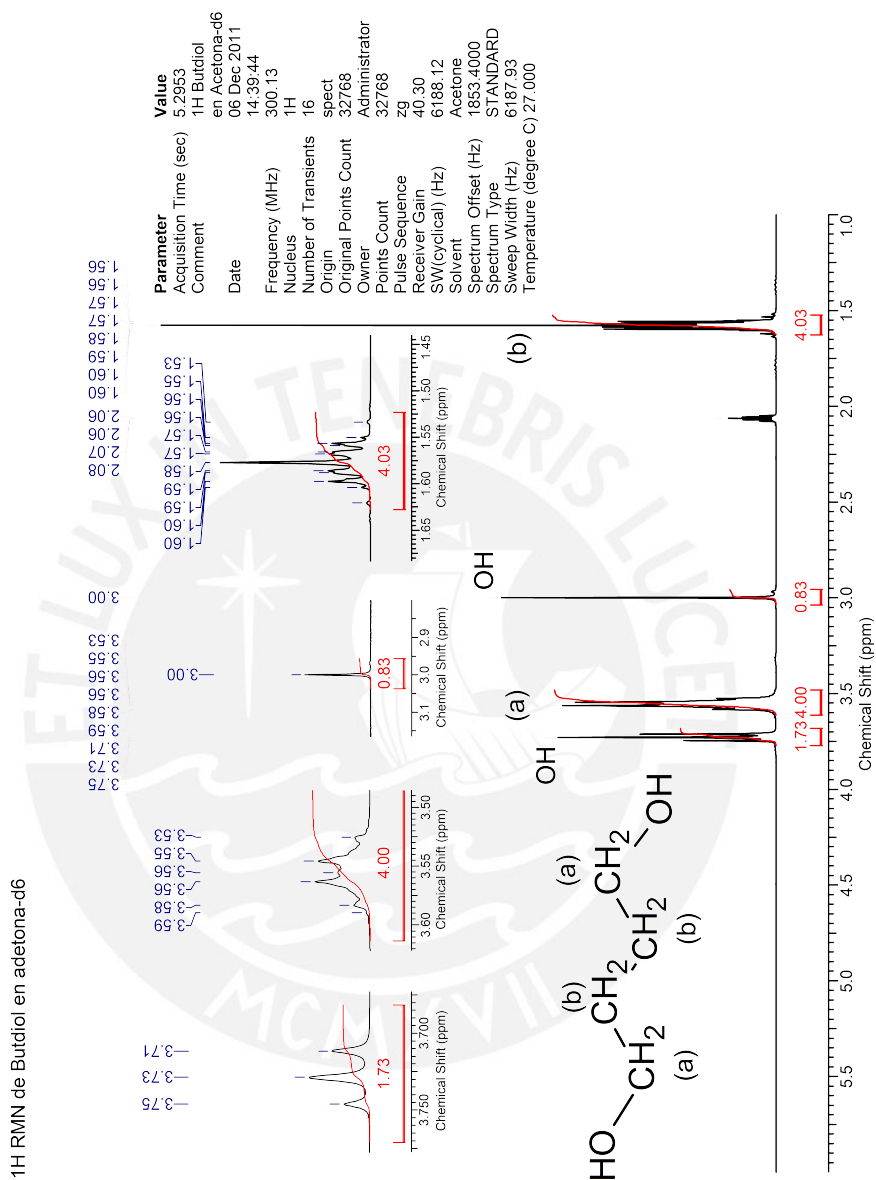


N. Espectro COSY del poliéster de PG-MA-phA-BHET

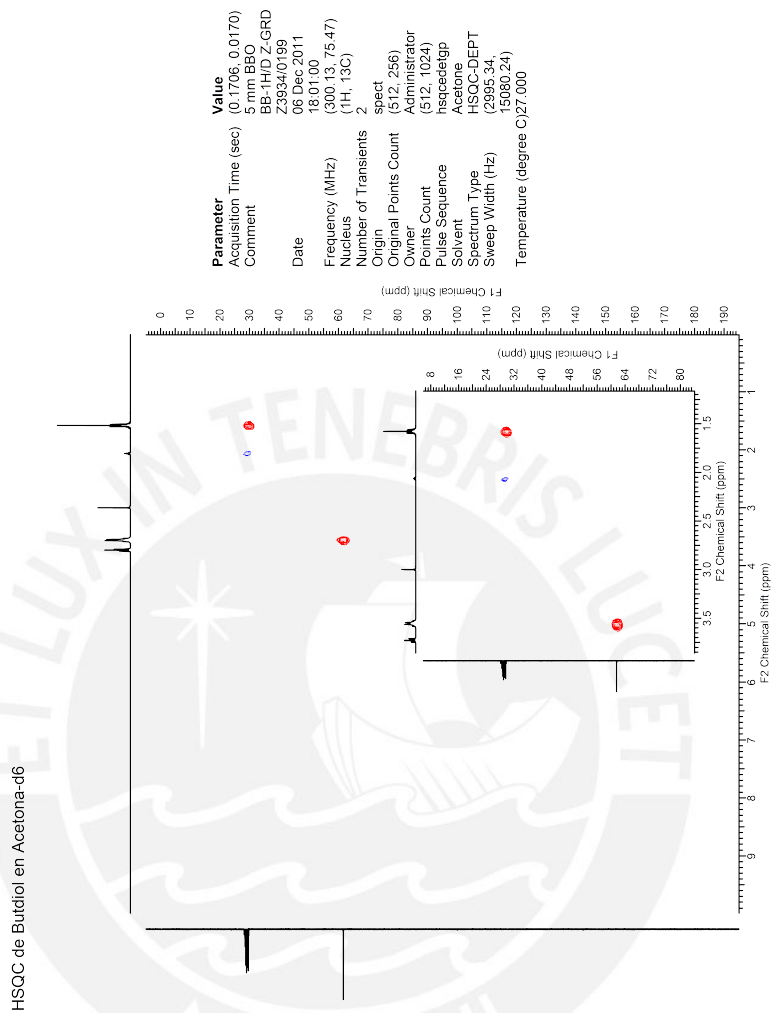
COSY del poliéster de PG, MA, phA y BHET en acetona-d6



N. Espectro ¹H-RMN del Butdiol

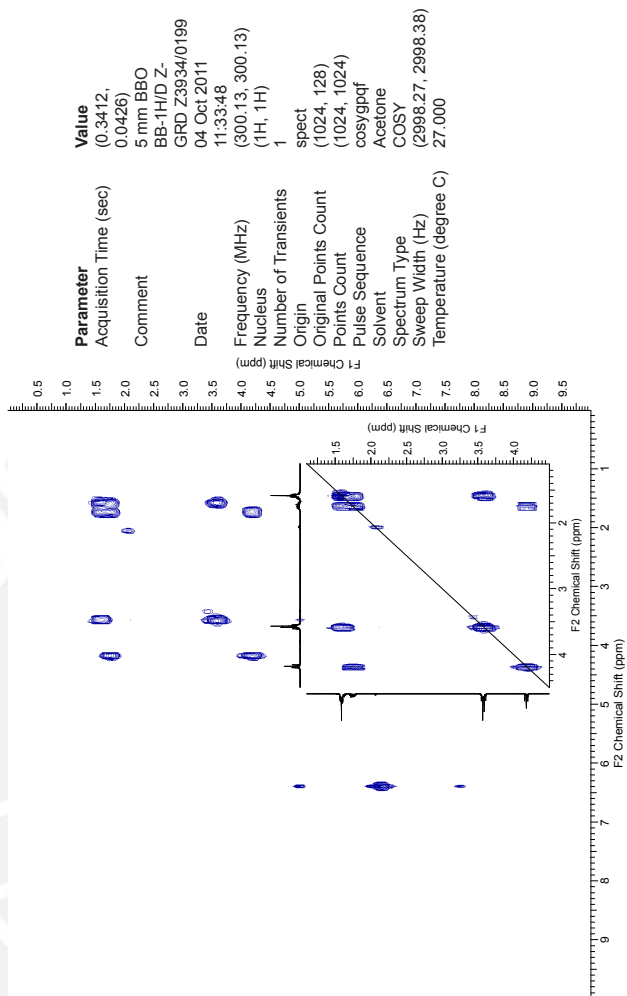


O. Espectro HSQC del Butdiol



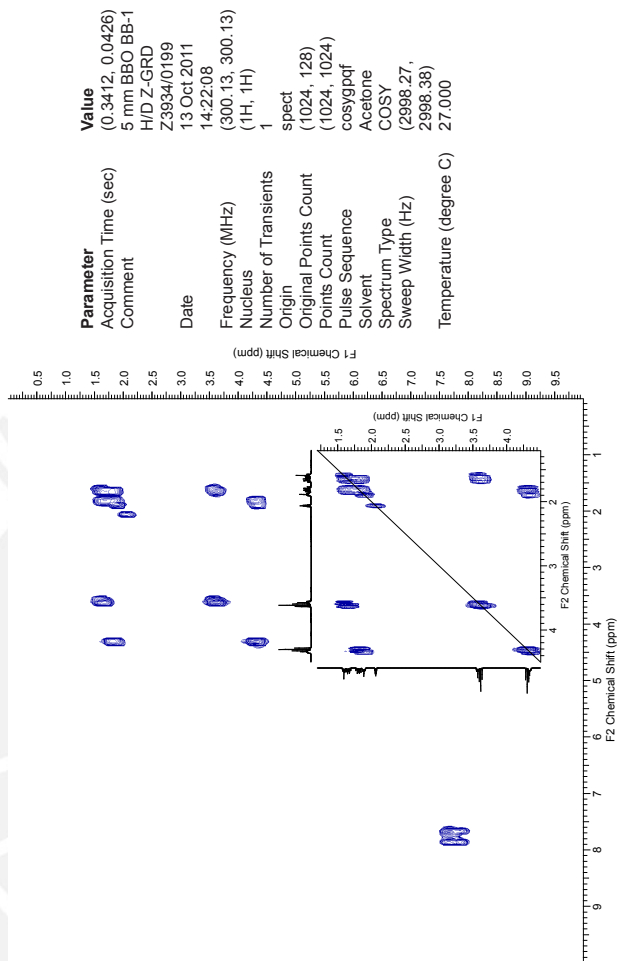
P. Espectro COSY de la mezcla de Butdiol-MA

COSY de la mezcla de Butdiol y MA en acetona-d6



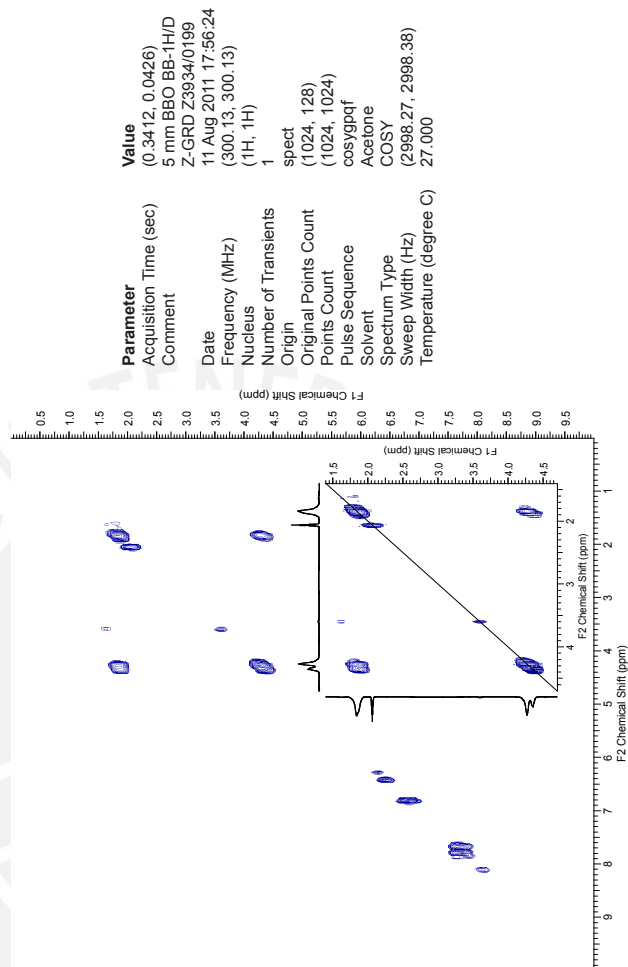
Q. Espectro COSY de la mezcla de Butdiol-pH

COSY de la mezcla de Butdiol y pH en acetona-d6



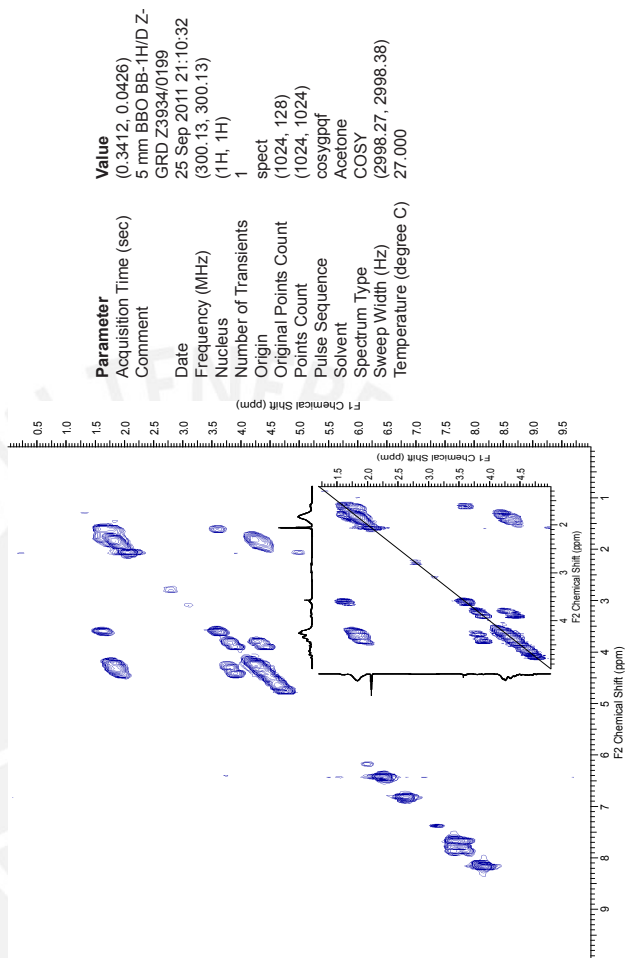
R. Espectro COSY del poliéster de Butdiol-MA-pha

COSY del poliéster de Butdiol, MA y pha en acetona-d6

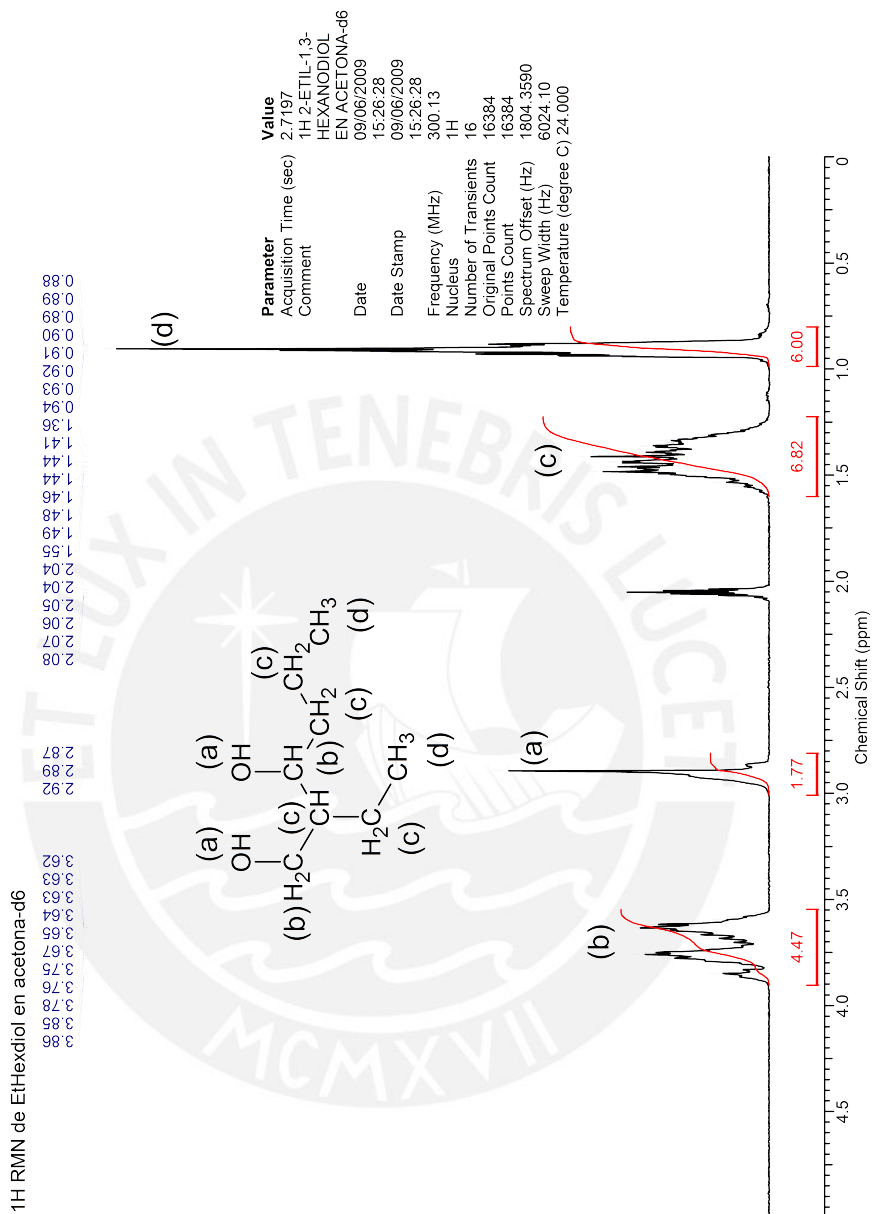


S. Espectro COSY del poliéster de Butdiol-MA-phA-BHET

COSY del poliéster de Butdiol, MA, phA y BHET en acetona=-6

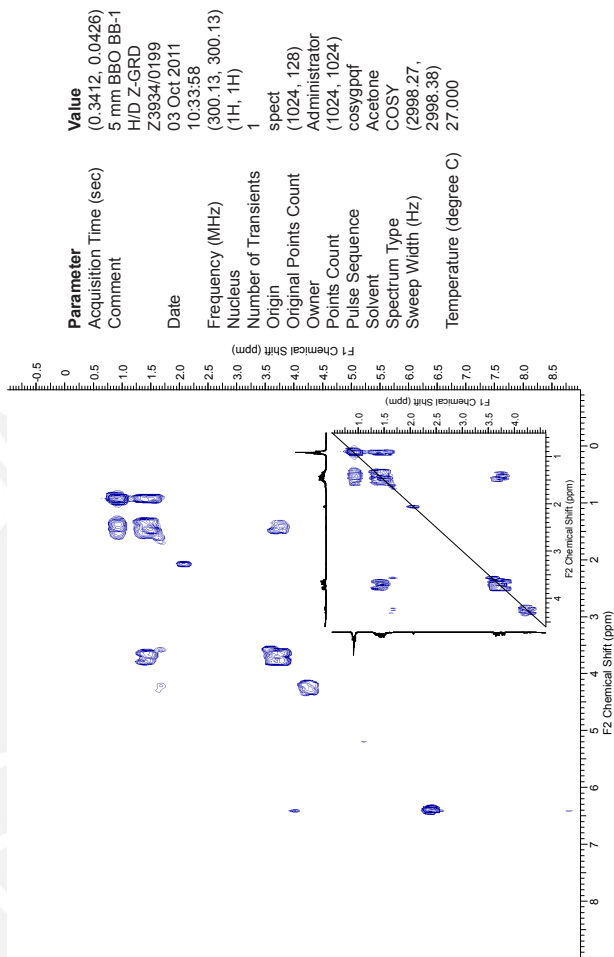


T. Espectro ¹H-RMN del EtHexdiol



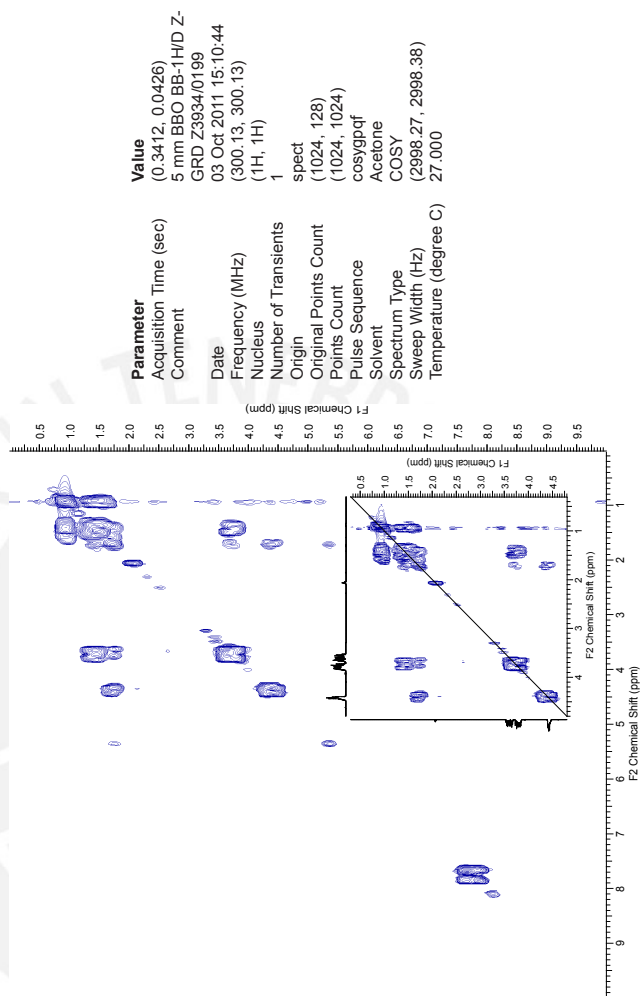
U. Espectro COSY de la mezcla de EtHexdiol-MA

COSY de la mezcla de EtHexdiol y MA en acetona-d6



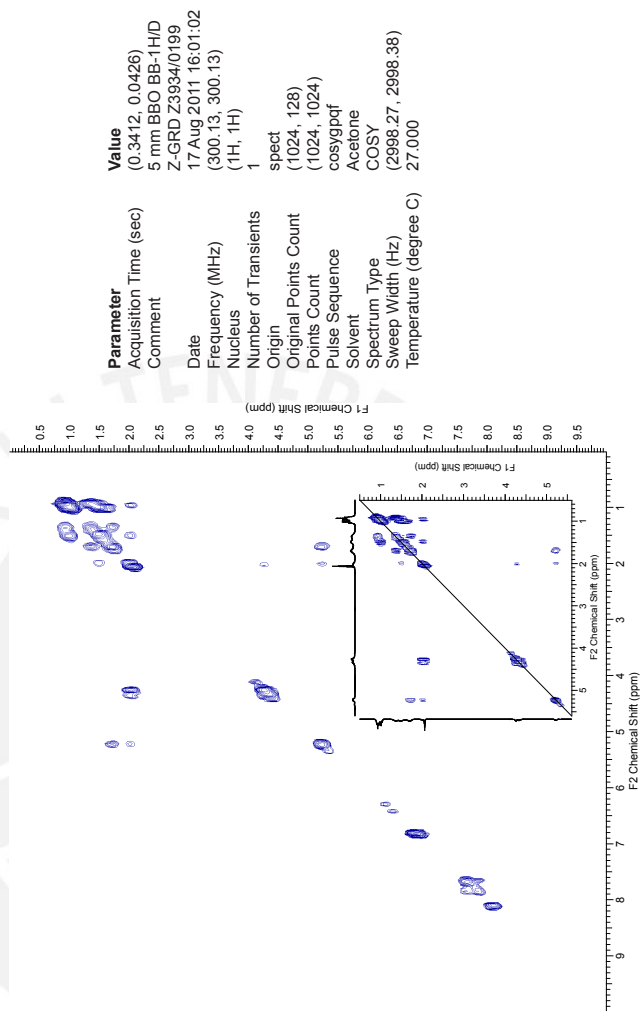
V. Espectro COSY de la mezcla de EtHexdiol-pHA

COSY de la mezcla de EtHexdiol, y pHA en acetona-d6



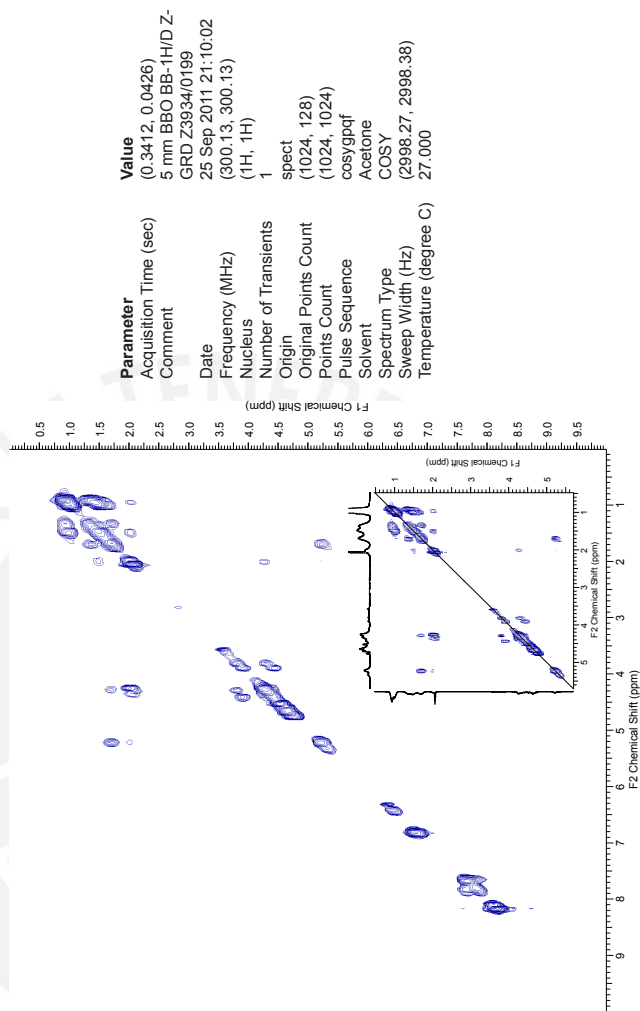
W. Espectro COSY del poliéster de EtHexdiol-MA-PhA

COSY del poliéster de EtHexdiol, MA y PhA



X. Espectro COSY del poliéster de EtHexdiol-MA-phA-BHET

COSY del poliéster de EtHexdiol, MA, phA y BHET en acetona-d6



Y. Informe de resistencia a la compresión realizado por el laboratorio No.1 de ensayo de materiales de la Universidad Nacional de Ingeniería



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ingeniería Civil
LABORATORIO N° 1 ENSAYO DE MATERIALES
MANUEL GONZÁLES DE LA COTERA

INFORME

Del : Laboratorio N° 1 : Ensayo de Materiales
A : PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DEL PERU
Asunto : Ensayo de Resistencia a la Compresión
Expediente N° : 11-2594
Recibo N° : 73749
Fecha de Emisión : 18/10/11

1.0 DE LA MUESTRA : Probetas cilíndricas de Resinas.

2.0 DEL EQUIPO : Prensa marca TINIUS OLSEN N° 52873-1
SNM Certificado de Calibración LFP - 300 - 2011

3.0 RESULTADOS :

| N° | IDENTIFICACION DE LA MUESTRA | FECHA DE OBTENCION | FECHA DE ENSAYO | AREA (cm²) | CARGA DE ROTURA (kg) | RESISTENCIA A LA COMPRESION (Kg/cm²) |
|----|------------------------------|--------------------|-----------------|------------|----------------------|--------------------------------------|
| 1 | MP - EG1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 8,100 | 1227 |
| 2 | MP - EG2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 5,300 | 803 |
| 3 | MP - EHD1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 4,650 | 705 |
| 4 | MP - EHD2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 4,350 | 659 |
| 5 | MP - EHD3 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 4,850 | 735 |
| 6 | MP - PG1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 2,550 | 386 |
| 7 | MP - PG2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,150 | 477 |
| 8 | MP - PG3 | S/F | 17/10/2011 | 6.1 | 3,900 | 639 |
| 9 | B - EG1 | S/F | 17/10/2011 | 6.1 | 150 | 25 |
| 10 | B - EG2 | S/F | 17/10/2011 | 6.1 | 250 | 41 |
| 11 | B - EG3 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 450 | 68 |
| 12 | MP-BD1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 6,500 | 985 |

4.0 OBSERVACIONES : 1) La información referente al muestreo, procedencia, cantidad, fecha de obtención e identificación han sido proporcionadas por el solicitante

Técnico: Sr. T.M.T.

V.H.J.

NOTA : Una vez entregado el informe no se podrá efectuar modificación alguna.



Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Apartado 1301 - Perú
Telefax: (511) 381-3343, Central Telefónica: (511) 481-1070 Anexos: 306



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ingeniería Civil LABORATORIO N° 1 ENSAYO DE MATERIALES MANUEL GONZÁLES DE LA COTERA

INFORME

Del : Laboratorio N° 1 : Ensayo de Materiales
 A : PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DEL PERU
 Asunto : Ensayo de Resistencia a la Compresión
 Expediente N° : 11-2594
 Recibo N° : 73749
 Fecha de Emisión : 18/10/11

1.0 DE LA MUESTRA : Probetas cilíndricas de Resinas.

2.0 DEL EQUIPO : Prensa marca TINIUS OLSEN N° 52873-1
 SNM Certificado de Calibración LFP - 300 - 2011

3.0 RESULTADOS :

| N° | IDENTIFICACION DE LA MUESTRA | FECHA DE OBTENCION | FECHA DE ENSAYO | AREA (cm²) | CARGA DE ROTURA (kg) | RESISTENCIA A LA COMPRESION (Kg/cm²) |
|----|------------------------------|--------------------|-----------------|------------|----------------------|--------------------------------------|
| 1 | MP-BD2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 5,150 | 780 |
| 2 | MP-BD3 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 5,350 | 811 |
| 3 | B-EHD1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,900 | 591 |
| 4 | B-EHD2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,650 | 553 |
| 5 | B-PG1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,800 | 576 |
| 6 | B-PG2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,950 | 598 |
| 7 | B-PG3 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,700 | 561 |
| 8 | D-M1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 4,000 | 606 |
| 9 | D-M2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,950 | 598 |
| 10 | D-M3 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 4,050 | 614 |
| 11 | D-MP1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,600 | 545 |
| 12 | D-MP2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,000 | 455 |

4.0 OBSERVACIONES : 1) La información referente al muestreo, procedencia, cantidad, fecha de obtención e identificación han sido proporcionadas por el solicitante

Técnico: Sr. T.M.T.

V.H.J.

NOTA : Una vez entregado el informe no se podrá efectuar modificación alguna.

Ms. Ing. ANA TORRE CARRILLO
Jefe

Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Apartado 1301 - Perú
 Telefax: (511) 381-3343, Central Telefónica: (511) 481-1070 Anexos: 306



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ingeniería Civil
LABORATORIO N° 1 ENSAYO DE MATERIALES
MANUEL GONZÁLES DE LA COTERA

INFORME

Del : Laboratorio N° 1 : Ensayo de Materiales
A : **PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DEL PERU**
Asunto : Ensayo de Resistencia a la Compresión
Expediente N° : 11-2594
Recibo N° : 73749
Fecha de Emisión : 18/10/11

1.0 DE LA MUESTRA : Probetas cilíndricas de Resinas.

2.0 DEL EQUIPO : Prensa marca TINIUS OLSEN N° 52873-1
SNM Certificado de Calibración LFP - 300 - 2011

3.0 RESULTADOS :

| N° | IDENTIFICACION DE LA MUESTRA | FECHA DE OBTENCION | FECHA DE ENSAYO | AREA (cm²) | CARGA DE ROTURA (kg) | RESISTENCIA A LA COMPRESION (Kg/cm²) |
|----|------------------------------|--------------------|-----------------|------------|----------------------|--------------------------------------|
| 1 | D-MP3 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,400 | 515 |
| 2 | D-BMP1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 4,550 | 689 |
| 3 | D-BMP2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 4,300 | 652 |
| 4 | D-BMP3 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 4,500 | 682 |
| 5 | D-MA1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 2,000 | 303 |
| 6 | D-MA2 | S/F | 17/10/2011 | 6.1 | 1,500 | 246 |
| 7 | D-MA3 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 2,050 | 311 |
| 8 | D-BMA1 | S/F | 17/10/2011 | 6.1 | 2,000 | 328 |
| 9 | D-BMA2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 2,250 | 341 |
| 10 | D-BMA3 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 2,300 | 348 |
| 11 | D-MAP1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,400 | 515 |
| 12 | D-MAP2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 4,000 | 606 |

4.0 OBSERVACIONES : 1) La información referente al muestreo, procedencia, cantidad, fecha de obtención e identificación han sido proporcionadas por el solicitante

Técnico: Sr. T.M.T.

V.H.J.

NOTA : Una vez entregado el informe no se podrá efectuar modificación alguna.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
LABORATORIO N° 1
ENSAYO DE MATERIALES
Ms. Ing. ANA TORRE CARRILLO
Jefe
JEFATURA

Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Apartado 1301 - Perú
Telefax: (511) 381-3343, Central Telefónica: (511) 481-1070 Anexos: 306



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ingeniería Civil
LABORATORIO N° 1 ENSAYO DE MATERIALES
MANUEL GONZÁLES DE LA COTERA

INFORME

Del : Laboratorio N° 1 : Ensayo de Materiales
A : PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DEL PERU
Asunto : Ensayo de Resistencia a la Compresión
Expediente N° : 11-2594
Recibo N° : 73749
Fecha de Emisión : 18/10/11

1.0 DE LA MUESTRA : Probetas cilíndricas de Resinas.

2.0 DEL EQUIPO : Prensa marca TINIUS OLSEN N° 52873-1
SNM Certificado de Calibración LFP - 300 - 2011

3.0 RESULTADOS :

| N° | IDENTIFICACION DE LA MUESTRA | FECHA DE OBTENCION | FECHA DE ENSAYO | AREA (cm²) | CARGA DE ROTURA (kg) | RESISTENCIA A LA COMPRESION (Kg/cm²) |
|----|------------------------------|--------------------|-----------------|------------|----------------------|--------------------------------------|
| 1 | D-MAP3 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 3,000 | 455 |
| 2 | RC1 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 8,050 | 1220 |
| 3 | RC2 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 7,200 | 1091 |
| 4 | RC3 | S/F | 17/10/2011 | 6.6 | 8,000 | 1212 |

4.0 OBSERVACIONES : 1) La información referente al muestreo, procedencia, cantidad, fecha de obtención e identificación han sido proporcionadas por el solicitante

Técnico: Sr. T.M.T.

V.H.J.

NOTA : Una vez entregado el informe no se podrá efectuar modificación alguna.

Ms. Ing. ANA TORRE CARRILLO
Jefe

Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Apartado 1301 - Perú
Telefax: (511) 381-3343, Central Telefónica: (511) 481-1070 Anexos: 306

| Codificación asignada a las probetas | Poliéster insaturado empleado |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| D-M | DEG-MA |
| D-MP | DEG-MA-phA |
| D-DMP | DEG-MA-phA-BHET |
| D-MA | DEG-MA-AA |
| D-BMA | DEG-MA-AA |
| D-MAP | DEG-MA-phA-AA |
| MP-EG | EG-MA-phA |
| B-EG | EG-MA-phA-BHET |
| MP-PG | PG-MA-phA |
| B-PG | PG-MA-phA-BHET |
| MP-BD | Butdiol-MA-phA |
| MP-EHD | EtHexdiol-MA-phA |
| B-EHD | EtHexdiol-MA-phA-BHET |
| RC | Resina Comercial |

