



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**POLIMERIZACIÓN DE LA ϵ -
CAPROLACTONA CON DESECHOS
DE PET PARA LA ELABORACIÓN DE
UN MATERIAL BIODEGRADABLE**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS
QUÍMICAS

Presenta:

L.C.Q. KARINA ESPINOZA GARCÍA

Director de Tesis

DR. AURELIO RAMÍREZ HERNÁNDEZ

Co-director de Tesis

DR. ÁNGEL A. MARCOS FERNÁNDEZ



UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DEDICATORIA

A MI AMADA FAMILIA

A mis padres que me dieron la vida y me educaron siempre con ejemplos, me han demostrado que nada es imposible cuando se lucha por ello. Los amo con toda mi alma, sin ellos no soy nada. A mis hermanas y hermano porque son los amigos con los que siempre puedo contar, son parte esencial de mi vida. A mi esposo por ser mi compañero en cada paso que doy.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a DIOS por permitirme la vida a lado de mis padres, sin él no somos nada.

A mis amados padres, Buenaventura y Victor Manuel, siempre han sido y serán mi mayor ejemplo de vida y lucha. Los amo con mi alma y les estoy eternamente agradecida por todo el apoyo que me han brindado.

A mis hermanas Eli, Yoyis, Reyna y mi hermano Victor Manuel, gracias por tantos momentos, por la compañía y las risas, los amo demasiado. Son los mejores hermanos que pude tener.

A mi esposo Gabriel, por estar conmigo en cada paso, por el apoyo desde que inicie en este camino del saber, por tu comprensión y paciencia. Te amo muchísimo, han sido muchas las experiencias y estoy segura que vendrán más y mejores.

A mis suegros, Carmela y Leoncio, por su cariño, paciencia y el apoyo que siempre me han brindado. Los quiero mucho.

A mis amigas incondicionales Iliana, A. Karen y Thalia, gracias por su amistad tan leal, los ánimos y los buenos ratos de risa, las quiero mucho.

A Lizzette por la nueva amistad que nació durante este largo camino y que aún conservamos, gracias por todas las risas y el apoyo que siempre me has brindado, te quiero mucho.

A C. Estefania (chicharita), por tu amistad, por las risas y las pláticas interminables, gracias por tu apoyo, te quiero mucho.

A mi asesor y amigo, el Dr. Aurelio y familia, han sido muchos años de amistad, apoyo y consejos, gracias por todo lo que ha hecho por mí.

A mi Co-asesor, el Dr. Angel M. muchas gracias por recibirme en su país y permitirme aprender de su trabajo, por el apoyo durante este tiempo y su amistad brindada.

Al Dr. Omar Viñas, por su apoyo incanzable desde que me inicie en los pasillos de la UNPA, gracias por su amistad y los consejos brindados.

A la química Lety, gracias por su amistad, los consejos y los buenos ratos que pasamos, le agradezco su atención en el laboratorio para realizar mi trabajo.

Maestría en Ciencias Químicas

A todos los profesores de la UNPA, gracias por su paciencia, por brindarme sus conocimientos y por los ratos amenos de pláticas entre pasillos.

Le agradezco a todas las personas que de manera directa o indirecta me han apoyado en mi camino, muchos que al momento no recuerdo pero que siempre estaré agradecida.

Gracias a la vida por todas las personas que estuvieron, están y estarán en mi vida y las experiencias incomparables que hasta hoy me ha regalado este camino del estudio.

ÍNDICE

	PÁGINA
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS.....	IV
ÍNDICE DE FÍGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	XIV
RESUMEN.....	XV
ABSTRACT	XVI
1.- INTRODUCCIÓN	XVII
2.- ANTECEDENTES.....	19
2.1 Problemática de los plásticos	19
2.2.- Polímeros degradables: poli (ϵ -caprolactona).....	20
2.3 Tipos de polimerización	23
3.- JUSTIFICACIÓN.....	29
4.- HIPÓTESIS.....	31
5.- OBJETIVOS.....	32
5.1.- Objetivo general.....	32
5.2.- Objetivos particulares	32
6.- METODOLOGÍA	33
6.1- Materiales	33
6.2.- Desarrollo experimental.....	34
6.3 Espectroscopía Infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	35
6.4 Análisis térmico (DSC y TGA).....	35
6.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C	36
6.6 Espectrometría de masas.....	36
6.7 Análisis de viscosimetría para determinar el peso molecular.....	37
6.8 Difracción de rayos X	38
7.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
7.1 Caracterización del BHET	39
7.1.1 Análisis por RMN ^1H del BHET	39
7.1.2 Espectrometría de masas	41
7.2 Estudio de la polimerización de BHET con ϵ -CL	43

Maestría en Ciencias Químicas

7.2.1 Polimerización de BHET con ϵ -CL y $\text{Sn}(\text{Oct})_2$	43
7.2.1.1 Análisis por RMN ^1H	44
7.2.1.2 Análisis por DSC	51
7.2.2 Polimerización de BHET con ϵ -CL y Hepta.....	54
7.2.2.1 Análisis por RMN.....	55
7.2.2.2 Análisis por DSC	58
7.3 Degradación de Poli (etilen tereftalato) (PET).....	63
7.3.1 Reacción del carbonato de etileno con hidróxido de potasio (KOH).....	63
7.3.1.1 Análisis por RMN.....	63
7.3.1.2 Análisis por espectrometría de masas.....	69
7.4 Reacción del BHET con carbonato de etileno(EC)	70
7.4.1 Análisis por RMN ^1H	71
7.5 Reacción del BHET con etilencarbonato (EC) y KOH	81
7.5.1 Análisis por ^1H RMN.....	82
7.6 Degradación de PET (hoja).....	93
7.6.1 Medida del peso molecular por viscosimetría	94
7.6.2 Análisis por RMN ^1H	97
7.7 Degradación de PET (botella).....	111
7.7.1 Análisis por RMN.....	111
7.8 Polimerización de ϵ -CL con PET degradado.....	115
7.8.1 Polimerización con Heptamolibdato de amonio.....	115
7.8.1.2 Análisis por IR.....	116
7.8.1.3 Análisis térmico	119
7.8.1.3.1 DSC.....	119
7.8.1.3.2 TGA.....	121
7.8.1.4 Análisis RMN ^1H y ^{13}C	124
7.8.1.5 Análisis por difracción de rayos X	132
7.8.2 Polimerización utilizando $\text{Sn}(\text{Oct})_2$	133
7.8.2.1 Análisis por RMN ^1H y ^{13}C	133
8.- CONCLUSIONES	136
9.- PERSPECTIVAS	139
10.- REFERENCIAS	140

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1. Estructura química de la PCL.....	23
Figura 2. Etapa de iniciación de la polimerización catiónica.....	24
Figura 3. Etapa de propagación en la polimerización catiónica.....	24
Figura 4. Etapa de iniciación de la polimerización aniónica.	24
Figura 5. Etapa de propagación de la polimerización aniónica.	24
Figura 6. Polimerización de lactonas por ROP.....	25
Figura 7. Síntesis de PCL con heptamolibdato de amonio tetrahidratado.....	26
Figura 8. Mecanismo de reacción en la síntesis de PCL con heptamolibdato de amonio tetrahidratado.	26
Figura 9. Síntesis de PE-b-PCL con PE-OH y heptamolibdato de amonio tetrahidratado como catalizador.	27
Figura 10. Copolimerización de ϵ -CL y bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET)....	28
Figura 11. Estructura química del octoato de estaño.	28
Figura 12. Mecanismo de reacción del octoato de estaño en la polimerización de ϵ -CL.....	29
Figura 13. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 del Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET).	39
Figura 14. Estructura de las especies presentes en el Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET).	40
Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C en CDCl_3 del Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET).	41
Figura 16. Espectro de masas por ESI del Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET). .	42
Figura 17. Especies identificadas en el espectro de masas por ESI del Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET).	43
Figura 18. Reactivos usados en la polimerización de BHET con ϵ -CL y $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.	44
Figura 19. Espectro de RMN ^1H de la muestra P3.	45
Figura 20. Ampliación de la zona 3.5-4.8 del espectro de RMN ^1H de la muestra P3.....	45
Figura 21. Especies presentes en la muestra P3.	46
Figura 22. Estructura química del dímero de BHET.	46

Figura 23. Ampliación de la zona 2-5 ppm del espectro de RMN ^1H de la muestra P3 derivatizada con TFA.	48
Figura 24. Ensayo completo de DSC para la muestra P1.	52
Figura 25. Barridos del primer calentamiento para las muestras catalizadas con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$	52
Figura 26. Barridos del enfriamiento para las muestras catalizadas con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.53	
Figura 27. Barridos del segundo calentamiento para las muestras catalizadas con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$	53
Figura 28. Estructuras químicas de reactivos para polimerización de ϵ -CL con Hepta.....	55
Figura 29. Ampliación de la zona 3.5-4.8 ppm del espectro de RMN ^1H de la muestra P6.....	56
Figura 30. Ensayo completo de DSC para la muestra P4.	58
Figura 31. Barridos del primer calentamiento para las muestras catalizadas con Hepta.....	59
Figura 32. Barridos del enfriamiento para las muestras catalizadas con Hepta. ...	59
Figura 33. Barridos del segundo calentamiento para las muestras catalizadas con Hepta.....	60
Figura 34. Curvas de enfriamiento para las muestras P2 y P5.	62
Figura 35. Curvas de enfriamiento para las muestras P6 y P3.	62
Figura 36. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 del producto de la reacción del carbonato de etileno(EC) con KOH.	63
Figura 37. Asignación de las señales del espectro de la figura 34.....	64
Figura 38. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 del producto de la reacción del carbonato de etileno (EC) con KOH derivatizado con anhídrido trifluoroacético. ...	64
Figura 39. Localización de metilenos de etilen glicol unidos a carbonatos.	65
Figura 40. Cadenas de poli (etilenéter-etilen carbonato).....	66
Figura 41. Relación entre la Proporción EO/EC y el %molar de EC en la cadena del oligómero de etilenéter-etilen carbonato.....	67
Figura 42. Espectro de RMN ^{13}C en CDCl_3 del producto de la reacción del carbonato de etileno(EC) con KOH.	68

Figura 43. Espectro de masas por ESI del producto de la reacción del carbonato de etileno(EC) con KOH.....	69
Figura 44. Espectro de protón del BHET en DMSO deuterado.....	72
Figura 45. Estructura de las especies presentes en el Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET).	72
Figura 46. Espectro de ¹ H para la mezcla BHET+EC a tiempo 0.	73
Figura 47. Ampliación de la zona 5.1-3.2 ppm del espectro de protón de la reacción BHET+EC en tiempo 0 ssb = spinning side bands.	74
Figura 48. Espectro de protón de la reacción BHET+EC a los 45 minutos ampliado en la zona de 5.1-3.2 ppm. ssb = spinning side bands.....	75
Figura 49. Espectro de protón de la reacción BHET+EC a las 2 horas ampliado en la zona de 5.1-3.2 ppm. ssb = spinning side bands.	77
Figura 50. Espectro de protón de la reacción BHET+EC a las 8.5 horas ampliado en la zona de 5.1-3.2 ppm. ssb = spinning side bands.....	78
Figura 51. Espectro de protón de la reacción BHET+EC a las 23 horas ampliado en la zona de 5.1-3.2 ppm. ssb = spinning side bands.....	79
Figura 52. Espectro de protón de la reacción BHET+EC a las 23 horas antes y después de lavar con etanol.....	80
Figura 53. Espectro de protón de la reacción BHET+EC al inicio y al final de la reacción en la zona de aromáticos.....	81
Figura 54. Espectro de protón de la reacción BHET+EC al inicio y al final de la reacción en la zona 5.1-3.2 ppm.	81
Figura 55. Espectro de protón de la reacción BHET+EC+KOH al inicio de la reacción.....	82
Figura 56. Espectro de protón de la reacción BHET+EC+KOH tras 1 hora de reacción.....	83
Figura 57. Espectro de protón de la reacción BHET+EC+KOH tras 3 horas de reacción.....	84
Figura 58. Espectro de protón de la reacción BHET+EC+KOH tras 5 horas de reacción.....	85
Figura 59. Espectro de protón de la reacción BHET+EC+KOH tras 24 horas de reacción.....	86

Figura 60. Espectro de protón en CDCl_3 de la reacción BHET+EC+KOH tras 24 horas de reacción.....	87
Figura 61. Espectro de protón en CDCl_3 de la reacción BHET+EC+KOH tras 24 horas de reacción derivatizado con anhídrido trifluoroacético.....	88
Figura 62. Espectro de carbono en CDCl_3 de la reacción BHET+EC+KOH tras 24 horas de reacción.....	89
Figura 63. Espectro de carbono en CDCl_3 de la reacción BHET+EC+KOH tras 24 horas de reacción derivatizado con anhídrido trifluoroacético.....	90
Figura 64. Una de las posibles estructuras de una cadena promedio (suponiendo un grupo carbonato en la molécula cuando en promedio hay 0.5).....	92
Figura 65. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 (+HFIP) de los dos tipos diferentes de PET empleados.....	94
Figura 66. Valor de la viscosidad inherente frente al tiempo de degradación del PET hoja con etilen carbonato.	95
Figura 67. Valor de M_v y de su porcentaje relativo frente al tiempo de degradación del PET hoja con etilen carbonato.....	97
Figura 68. . Producto lavado de la reacción PETHoja+EC+KOH por 1 hora.	98
Figura 69. Espectro de protón en CDCl_3 +HFIP de la reacción PETHoja+EC+KOH tras 1 hora de reacción y del PET hoja sin reaccionar.	99
Figura 70. Producto lavado de la reacción PETHoja+EC+KOH por 2 horas.	100
Figura 71. Comparación de los espectros de ^1H en CDCl_3 +HFIP después de 1 y 2 horas de reacción de PETHoja+EC+KOH.	100
Figura 72. Producto de la reacción PETHoja+EC+KOH por 4 horas.	101
Figura 73. Comparación de los espectros de ^1H en CDCl_3 +HFIP después de 2 y 4 horas de reacción de PETHoja+EC+KOH.	102
Figura 74. Producto lavado de la reacción PETHoja+EC+KOH por 8 horas.	103
Figura 75. Comparación de los espectros de ^1H en CD_3Cl +HFIP después de 4 y 8 horas de reacción de PETHoja+EC+KOH.	103
Figura 76. Producto de la reacción PETHoja+EC+KOH por 12 horas.....	104
Figura 77. Espectro de protón en CDCl_3 +HFIP de la reacción PETHoja+EC+KOH tras 8 y 12 horas de reacción.	105

Figura 78. Espectro de protón de la zona de alifáticos en CDCl_3 de la reacción PEThoja +EC+KOH tras 24 horas de reacción.	105
Figura 79. Espectro de protón de la zona de alifáticos en CDCl_3 de la reacción PEThoja +EC+KOH tras 24 horas de reacción derivatizado con anhídrido trifluoroacético.	106
Figura 80. Estructura promedio de la cadena del final de la reacción de PEThoja+EC+KOH.	109
Figura 81. Estructura aproximada de una de las posibles estructuras de una cadena promedio.	110
Figura 82. Espectro de protón de la zona de alifáticos en CDCl_3 de la reacción PETbotella+EC+KOH tras 48 horas de reacción.	111
Figura 83. Espectro de protón de la zona de alifáticos en CDCl_3 de la reacción PETbotella +EC+KOH tras 48 horas de reacción derivatizado con anhídrido trifluoroacético.	112
Figura 84. Estructura promedio de la cadena del final de la reacción de PETbotella+EC+KOH.	113
Figura 85. Estructura aproximada de una de las posibles estructuras de una cadena promedio (suponiendo un grupo carbonato en la molécula cuando en promedio hay 0.64).	114
Figura 86. Espectros de FTIR de materia prima y polímeros sintetizados.	116
Figura 87. Ampliación de la zona de $3100\text{-}2700\text{cm}^{-1}$	117
Figura 88. Ampliación de la zona de carbonilos del espectro de FTIR.	117
Figura 89. Ampliación de la zona de $1600\text{-}515\text{cm}^{-1}$	118
Figura 90. Termogramas de los polímeros sintetizados y $\text{PET}_{\text{degradado}}$	120
Figura 91. Segundas derivadas de la zona de temperatura de fusión (T_m) de los polímeros sintetizados.	121
Figura 92. Análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros sintetizados y la materia prima.	122
Figura 93. . Primera derivada del termograma de $\text{PET}_{\text{degradado}}$ y PCLH_3	123
Figura 94. Espectros de ^1H RMN de la PCL y PCLH_3	125
Figura 95. Espectros de ^{13}C RMN de la PCL y PCLH_3	127
Figura 96. Estructura del polímero sintetizado PCLH_3	129

Figura 97. Integrales de las señales del polímero y el monómero en PCLH_3	130
Figura 98. Integrales de las señales de polímero y monómero para calcular el grado de conversión en PCLH_3	131
Figura 99. Patrones de difracción de los polímeros sintetizados.....	132
Figura 100. Espectros de ^1H RMN de la PCL y PDSn_1 en CDCl_3	133
Figura 101. Espectros de ^1H RMN de la PCL y PDSn_2 en CDCl_3	134
Figura 102. Espectros de ^1H RMN de la PCL y PDSn_3 en CDCl_3	134

ÍNDICE DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 1. Estándares de evaluación de biodegradabilidad de plásticos	22
Tabla 2. Relaciones en mol CL/BHET	44
Tabla 3. Comparación de pesos moleculares de polimerización con Sn(Oct) ₂	50
Tabla 4. Porcentajes de especies monosustituidas y con extremos carboxílicos en las PCLs catalizadas con Sn(Oct) ₂	51
Tabla 5. Resultados de DSC de las muestras catalizadas con Sn(Oct) ₂	54
Tabla 6 .- Polimerización de ε-CL con BHET y Hepta como catalizador.	55
Tabla 7. Comparación de pesos moleculares de polimerización con Hepta.	56
Tabla 8. Porcentajes de especies monosustituidas y con extremos carboxílicos en las PCLs catalizadas con Hepta.....	57
Tabla 9. Resultados de DSC de las muestras catalizadas con Hepta.....	60
Tabla 10. Especies presentes en el PEThoja degradado, identificadas por RMN	109
Tabla 11. Especies presentes en el producto degradado de PETbotella, identificados por RMN.	112
Tabla 12. Identificación y condiciones de polimerización con Hepta.....	115
Tabla 13. Identificación de bandas de vibración en FTIR.....	119
Tabla 14. Análisis térmico de la PCL-PETdeg.....	124
Tabla 15. Desplazamiento químico de ¹ H RMN de las especies presentes en el polímero sintetizado.	126
Tabla 16. Desplazamiento químico de ¹³ C RMN de las especies del polímero sintetizado.	128
Tabla 17. Polimerización de CL con PET degradado.....	133

RESUMEN

Se sintetizó el polímero policaprolactona (PCL) adicionando poli(etilen tereftalato) (PET) degradado y se caracterizó por diferentes técnicas instrumentales. Previamente a esta síntesis se estudió la degradación del PET con hidróxido de potasio (KOH) y carbonato de etileno (EC), para esto se analizó la reacción del carbonato de etileno con KOH y se encontró que se producen cadenas cortas de oligómeros de aproximadamente 800g/mol por la apertura de anillo del EC en un 33% aproximadamente debido a la descarboxilación parcial de este. También se estudió la reacción del principal producto de la degradación del PET, el bis-hidroxi etilen tereftalato (BHET) con EC y se obtuvo etilen glicol y oligómeros de poliéster que desaparecen para formar cadenas de poliéter. En la polimerización de CL adicionando producto degradado del PET, un catalizador (heptamolibdato de amonio) y un iniciador (octanoato de estaño), el análisis por FTIR confirmó la presencia de los grupos funcionales de la policaprolactona y de los oligómeros del PET. El desplazamiento químico obtenido por RMN a 165.59 ppm correspondió al carbono del carbonilo de la PCL unido al grupo $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{T}$ (tereftalato) del $\text{PET}_{\text{degradado}}$. Los resultados indican que el uso del octanoato de estaño o heptamolibdato de amonio en la síntesis de este polímero da lugar a la misma estructura química. Con el análisis térmico por DSC y TGA del polímero PCL- $\text{PET}_{\text{degradado}}$ se encontró que, es más susceptible a una degradación térmica cuando aumenta la concentración de $\text{PET}_{\text{degradado}}$ en la síntesis de este polímero. El análisis por difracción de rayos X mostró que el polímero PCL- $\text{PET}_{\text{degradado}}$ es un material más amorfo comparado con la PCL.

ABSTRACT

Polycaprolactone (PCL) was synthesized in polymer by adding degraded poly (ethylene terephthalate) (PET) and characterized by different instrumental techniques. Previously to this synthesis the degradation of PET with potassium hydroxide (KOH) and ethylene carbonate (EC) was studied, for this reaction of ethylene carbonate with KOH was analyzed and it was found that it was made with short chains of oligomers of approximately 800g/mol by the opening of the EC ring by approximately 33% due to partial decarboxylation of this. The reaction of the main degradation product of PET, bis-hydroxy ethylene terephthalate (BHET) with EC was also studied, and ethylene glycol and polyester oligomers were obtained which disappear to form polyether chains. In the polymerization of CL by adding degraded PET product, a catalyst (ammonium heptamolybdate) and an initiator (tin octanoate), the FTIR analysis confirmed the presence of functional groups of polycaprolactone and oligomers of PET. The chemical shift obtained by NMR at 165.59 ppm corresponded to carbon of PCL bound to the $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{T}$ (terephthalate) group of the $\text{PET}_{\text{degraded}}$. The results indicate that, the use of tin octanoate or ammonium heptamolybdate in the synthesis of this polymer gives rise to the same chemical structure. The results indicate that, use of tin octanoate or ammonium heptamolybdate in synthesis of this polymer gives rise to the same chemical structure. With the thermal analysis for DSC and TGA of the PCL- $\text{PET}_{\text{degraded}}$ polymer, it was found that it is more susceptible to thermal degradation when the concentration of $\text{PET}_{\text{degraded}}$ in the synthesis of the polymer increases. X-ray diffraction analysis showed that the PCL- $\text{PET}_{\text{degraded}}$ polymer is a more amorphous material compared to PCL.

1.- INTRODUCCIÓN

Al hablar de plásticos es inevitable pensar en las diferentes aplicaciones que se les ha dado debido a que tienen buenas propiedades tales como; dureza, resistencia, ligereza y manejabilidad por mencionar algunas. Estas propiedades les permiten ser utilizados prácticamente en todas las áreas de la industria, desde la elaboración de recubrimientos de cables, envases para alimentos y elaboración de telas hasta la fabricación de partes automotrices y aeronáuticas. De esta manera han mejorado la vida diaria de los seres humanos y se han convertido en unos de los principales materiales necesarios para el crecimiento y desarrollo de los países.

Sin embargo, uno de los principales problemas a nivel mundial es la contaminación ambiental, donde los materiales plásticos tienen un papel importante debido a que la tasa de producción y desecho aumenta año con año y su tiempo de vida útil es muy corto, comparado con el tiempo que tarda que desintegrarse que es superior a los 150 años provocando daños a los diferentes ecosistemas terrestres y acuáticos. Aunque existen diversos métodos de reciclaje, estos no son suficientes pues el porcentaje de producción supera al porcentaje que se logra reciclar por cualquiera de los métodos que existen ya que, la cultura del reciclaje a nivel mundial no ha sido adoptada por completo. Además del reciclaje, existe otra alternativa que es la elaboración de polímeros degradables, es decir, materiales que puedan ser degradados por las diferentes condiciones ambientales en un tiempo corto y así ayudar a disminuir la contaminación. Por esta razón, en este trabajo de investigación se utilizó uno de los plásticos más consumidos y desechados en el mundo, el poli (etilen-tereftalato) (PET) para utilizarlo en la síntesis de policaprolactona (PCL).

Como trabajo previo se degradó el PET con un nuevo método utilizando hidróxido de potasio (KOH) y carbonato de etileno(EC) con una temperatura de 130°C y con agitación magnética constante por un tiempo de 48 horas, y se obtuvo como producto una mezcla de oligómeros donde el bis(2-hidroxietil) tereftalato se obtiene en mayor proporción. Actualmente, se desea continuar con

este trabajo buscando campos de aplicación para los productos obtenidos de la degradación de este termoplástico, uno de ellos es en la síntesis de nuevos polímeros o polímeros degradables, en este caso la síntesis del PCL-PET_{degradado}.

2.- ANTECEDENTES

2.1 Problemática de los plásticos

En los últimos años, se han considerado a los plásticos como una de la mejores innovaciones del milenio, esto debido a sus propiedades físicas y químicas [1,2]. Pero estas propiedades les proporcionan tal resistencia que no es posible degradarlos fácilmente y por eso terminan en depósitos de basura o rellenos sanitarios, por ejemplo, dependiendo la estructura de algunos plásticos empiezan a descomponerse después 150 años, esto bajo condiciones ambientales naturales (lluvia, sol, hongos, microorganismos, etc.), por lo que se convierten en un problema de contaminación ambiental [3,4]. Actualmente en el país se producen más de 5 millones de toneladas con un crecimiento anual de 4.8% [5].

En diferentes investigaciones se considera a los plásticos como uno de los principales contaminantes macroscópicos [6,7], y por esta razón se han abierto líneas de investigación con la finalidad de desarrollar nuevos materiales que presenten características degradables y propiedades similares o mejores a las de los plásticos convencionales, para así ayudar a disminuir la contaminación [3,8,9]. Lograr el desarrollo de materiales que cumplan con las características, no ha sido fácil, se han presentado desventajas importantes como son: el elevado costo de producción y la inferioridad de las propiedades mecánicas con respecto a los plásticos sintéticos [10], en la actualidad se continúa trabajando para la obtención de mejores materiales.

El polímero sintético con mayor demanda es el poli (etilen-tereftalato), ya que su consumo ha aumentado a 26 millones de toneladas al año, comparado con lo reportado en 1997 donde el consumo fue de 13 millones de toneladas anuales [11-14]. El motivo por el cual este polímero tiene una producción y consumo alto es debido a las propiedades físicas y químicas que presenta como es su temperatura de transición vítrea (aprox. 85°C) lo cual permite su uso como botellas

contenedoras de bebidas, agua, alimentos, etc., su temperatura de fusión (245°C-265°C) que le permite tener aplicaciones en elaboración de piezas/accesorios en la industria automotriz, su capacidad calorífica (1200 J/kgK-1350 J/kgK), resistencia a ácidos, alta tenacidad que lo hace resistente a la ruptura y fácil manipulación [14,15]. Sin embargo, a pesar de estas buenas cualidades existe una desventaja después de que termina la vida útil del PET, pues los desechos no se manejan correctamente y quedan dispersos en el ambiente, convirtiéndose en un foco de contaminación.

Para contrarrestar este problema se ha optado por diferentes métodos de reciclaje, métodos físicos que son menos costosos pero se obtienen productos de menor calidad y métodos químicos para llegar a los productos de partida (monómeros), los cuales pueden ser empleados para sintetizar PET nuevamente. A pesar de que estos últimos métodos son altamente eficientes también presentan desventajas en cuanto a las condiciones con las que se realiza el reciclaje de este termoplástico, por ejemplo, el manejo de altas presiones (19.74 atm-39.48 atm), temperaturas relativamente elevadas (250°C-500°C) y uso de catalizadores metálicos, como el acetato de zinc que son compuestos bioacumulables y mutagénicos. Recientemente en la Universidad del Papaloapan se realizó la investigación y desarrollo de un nuevo método químico para degradar al PET con condiciones menos drásticas que las que están reportadas [16-21].

2.2.- Polímeros degradables: poli (ϵ -caprolactona)

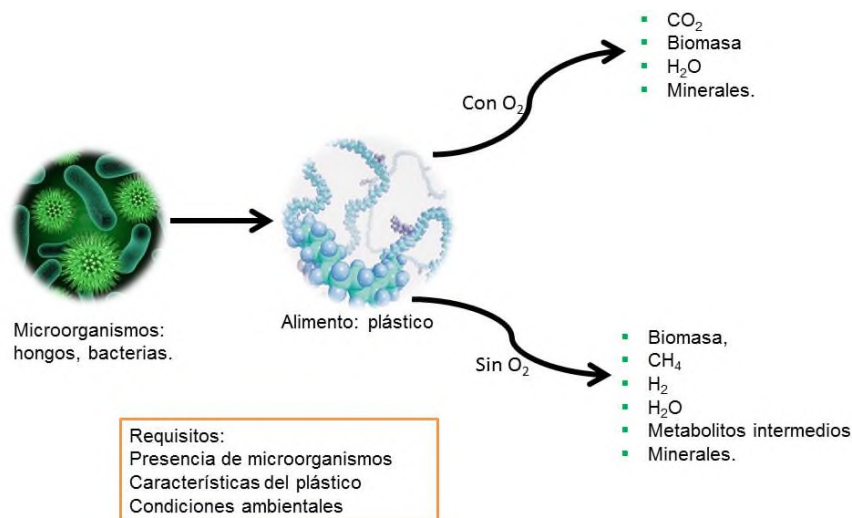
La degradación de los polímeros puede realizarse por diferentes métodos, tal como la degradación física, la degradación química y la degradación biológica. Esta última es una de las más estudiadas.

La biodegradación es una de las funciones que realizan los microorganismos del suelo como las bacterias y hongos, para transformar moléculas complejas a más simples.

Existen dos tipos de procesos de biodegradación, las cuales se mencionan a continuación:

- Biodegradación aeróbica, es decir que, en presencia de oxígeno los microorganismos fragmentan la materia en sustancias necesarias para obtener alimento y energía. Al finalizar su digestión liberan principalmente dióxido de carbono y agua [22,23].
- Biodegradación anaeróbica, en ausencia de oxígeno, donde los productos se producen en varios pasos y finalmente se degradan en metano y/o hidrogeno y agua [24].

El grado de biodegradación depende de las condiciones ambientales, así como la disponibilidad de oxígeno (aerobia), composición de la flora microbiana y el tipo de sustrato a degradar, tal como se muestra en el Esquema 1.



Esquema 1. Tipos de biodegradación

Los polímeros biodegradables pueden obtenerse a partir de recursos renovables o fósiles puesto que la biodegradabilidad no depende del material de origen sino de la estructura química que presente el polímero.

Existen estándares para evaluar la biodegradabilidad de estos materiales, en la Tabla 1 se mencionan algunos de estos estándares [25-28].

Tabla 1. Estándares de evaluación de biodegradabilidad de plásticos

ASTM D5338-11	Método de prueba para la determinación de la biodegradación aerobia de materiales plásticos en condiciones de composteo controlado, incorporando temperaturas termofilicas.
ASTM D5511-12	Método de prueba para la determinación de la biodegradación anaerobia de materiales plásticos en condiciones de digestión anaerobia con alto contenido de sólidos.
ASTM D5988-12	Método de prueba para la determinación de la biodegradación aerobia en suelo.
ASTM D7475-11	Método de prueba para la determinación de la biodegradación aerobia y anaerobia de materiales plásticos en condiciones de relleno mediante pruebas aceleradas en biorreactor.
ASTM D5526-11	Método de prueba para la determinación de la biodegradación de materiales plásticos en condiciones de relleno aceleradas.
ISO 13975:2012	Determinación de la degradación anaerobia total de materiales plásticos en sistemas controlados de digestión de lodos- Método por medición de producción de biogás.
ISO 14855- 1:2012	Determinación de la degradación aerobia total de materiales plásticos en condiciones de composteo controlado - Método por análisis de la generación de CO ₂ - parte 1: Método general.
ISO 15985:2004	Determinación de la degradación anaerobia total y desintegración en condiciones de digestión anaerobia con alto contenido de sólidos- Método por análisis del biogás liberado.
ISO 17556:2012	Determinación de la degradación aerobia total de materiales plásticos en suelo mediante la medición de la demanda de oxígeno en un respirómetro o la masa generada de CO ₂ .
ISO 14853:2005	Determinación de la degradación anaerobia total de materiales plásticos en sistemas acuosos- Método por medición de producción de biogás.

Al cumplir los estándares de biodegradabilidad, los beneficios que ofrecen los polímeros sintetizados, está en su potencial para disminuir los residuos plásticos que encontramos en rellenos sanitarios o basureros clandestinos, mejorando su uso de postconsumo y disminuyendo el impacto en el ambiente. Al manejar condiciones específicas, pueden contribuir también a la recuperación de nutrientes.

Uno de los polímeros degradables que más se ha estudiado es la policaprolactona (PCL), que es un poliéster termoplástico alifático con características degradables, tanto físicas, químicas y enzimáticas [29]. Esto último es debido a que, el grupo funcional éster como se observa en la Figura 1 puede ser hidrolizado en medios básicos y ácidos o de manera enzimática, produciendo oligómeros que pueden ser fuente de carbono para microorganismos [30-32]

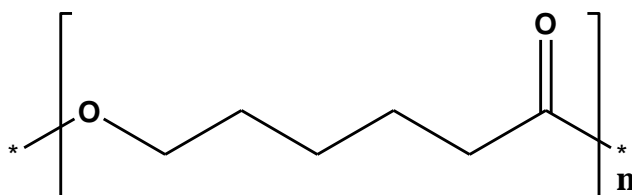


Figura 1. Estructura química de la PCL

Por ejemplo, se encontró que una película de PCL expuesta a microorganismos se degradó hasta un 95% en peso después de 200 horas de incubación [33,34].

2.3 Tipos de polimerización

Existen diferentes rutas de polimerización para obtener la poli (ϵ -caprolactona), por ejemplo catiónica, aniónica, coordinada y por apertura de anillo.

Polimerización catiónica: reacción que consta de tres etapas, iniciación, propagación y terminación, donde los iniciadores en esta polimerización son especies electrofílicas (con cargas positivas) E^+ que se incorporan al monómero M para dar lugar a un carbocatión ME^+ , como se observa en la Figura 2.

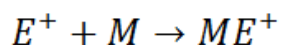


Figura 2. Etapa de iniciación de la polimerización catiónica.

Los iniciadores catiónicos son compuestos del tipo Friedel-Crafts o ácidos fuertes. En lo que se refiere a los carbocationes son especies intermedias que buscarán su estabilidad uniéndose a la molécula monomérica más cercana, generando otro carbocatión que reacciona con otro monómero (propagación), como se observa en la Figura 3, hasta que se libere una molécula simple para así obtener el polímero y recuperar el catalizador (terminación).

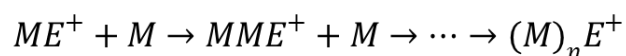


Figura 3. Etapa de propagación en la polimerización catiónica.

El grado de polimerización dependerá de la relación entre las constantes de velocidad de la etapa de propagación y de la etapa de terminación.

Polimerización aniónica: este mecanismo de polimerización es similar al catiónico solo que los iniciadores son especies nucleofílicas N^- que se unen al monómero M para formar un carbanión MN^- , como se observa en la Figura 4.

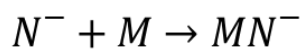


Figura 4. Etapa de iniciación de la polimerización aniónica.

Algunos tipos de iniciadores aniónicos son las bases con metales alcalinos Li^+ , Na^+ , K^+ . Durante la propagación el carbanión se va adicionando con las moléculas del monómero, como se observa en la Figura 5 y la reacción termina tomando un protón del medio de reacción.

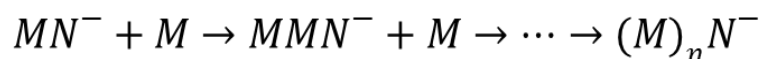


Figura 5. Etapa de propagación de la polimerización aniónica.

Polimerización coordinada: este tipo de polimerización permite obtener polímeros sindiotácticos e isotácticos, donde el catalizador tipo Ziegler-Natta actúa por coordinación. La reacción es terminada por la eliminación de una molécula simple como agua, amoníaco, ácido clorhídrico y el polímero resultante puede ser un homopolímero o un copolímero.

Polimerización por apertura de anillo (ROP): se utiliza para la síntesis de poliésteres alifáticos derivados de lactonas, como se observa en la Figura 6, empleando iniciadores como aluminio, zinc, estaño y derivados de tierras raras (grupo IIIB) para obtener materiales bien definidos, es decir, este tipo de polimerización permite obtener polímeros con grupos terminales específicos [35].

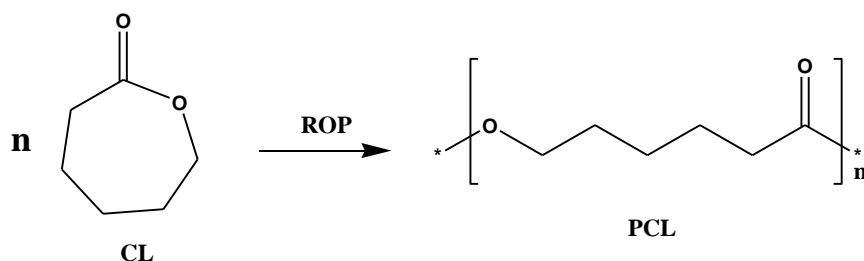


Figura 6. Polimerización de lactonas por ROP.

Un catalizador que se ha estudiado es el heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en la síntesis cuantitativa de poliésteres y copoliésteres derivados de lactonas para obtener una funcionalidad bien definida. En algunas investigaciones se ha concluido que el uso de este catalizador en reacciones de polimerización por apertura de anillo de lactonas tiene buen potencial y buenas ventajas de aislamiento y recuperación para su uso posterior en otras reacciones de polimerización [36].

Se encuentra reportada la polimerización de la ϵ -CL con heptamolibdato de amonio tetrahidratado (Hep) $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, como se observa en la Figura 7, donde trabajaron relaciones molares CL/Hep=1000 con atmosfera de nitrógeno, temperatura de 155°C y tiempos de reacción de 2 horas, reportando 90% de rendimiento [35].

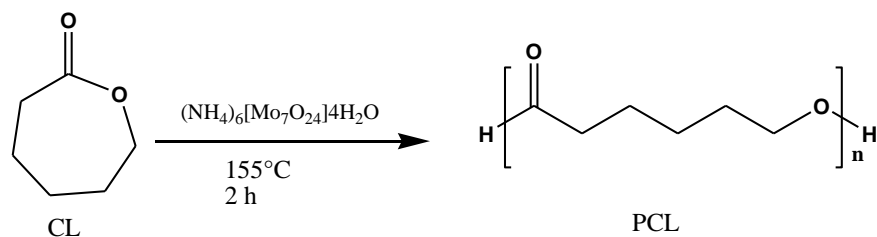


Figura 7. Síntesis de PCL con heptamolibdato de amonio tetrahidratado.

El mecanismo propuesto en la literatura para esta síntesis se presenta en la Figura 8.

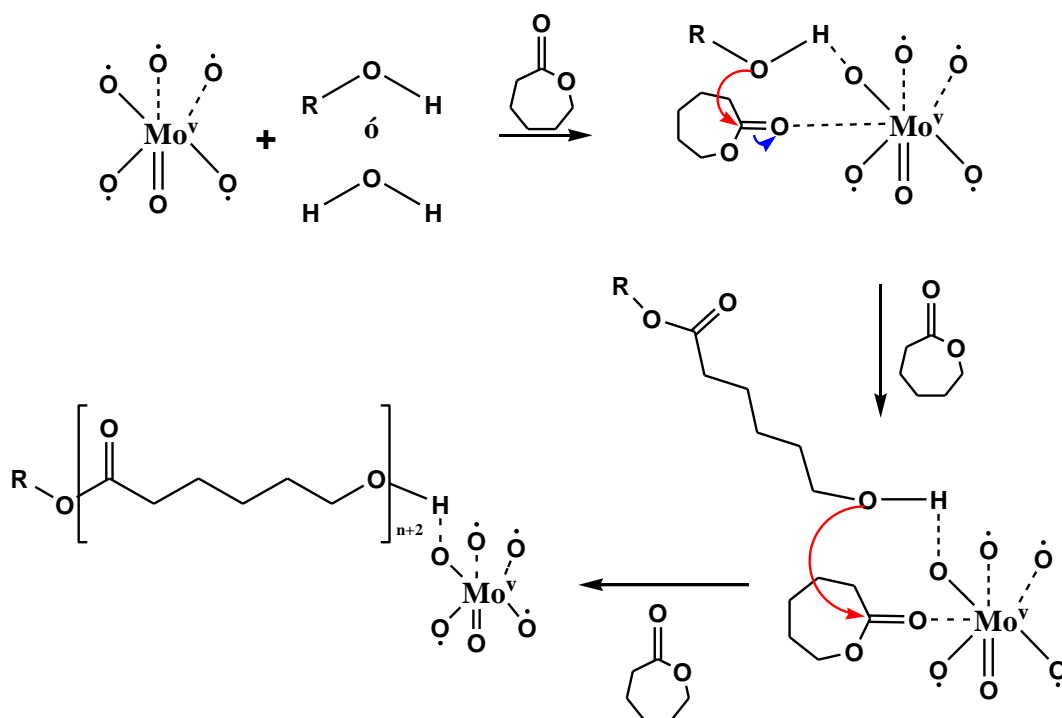


Figura 8. Mecanismo de reacción en la síntesis de PCL con heptamolibdato de amonio tetrahidratado.

Este catalizador también se ha utilizado en la síntesis del homopolímero α -hidroxi- ω -(ácido carboxílico)-poli (ϵ -caprolactona) utilizando 0.541 mol de ϵ -CL, 0.027 mmol de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 27.7 mmol de agua. Dicha mezcla se calentó a reflujo con agitación en un baño de aceite en un intervalo de temperatura de 140-160°C durante 2 horas, y el rendimiento de conversión fue del 75% [36].

Otro tipo de síntesis de la PCL que se han investigado, es con polímeros sintéticos como el polietileno (PE), para obtener un nuevo material con buenas

propiedades fisicoquímicas y que presente mayor degradabilidad. Tal es caso de la síntesis del poli (etileno-*b*-ε-caprolactona) con α-hidroxi-ω-metilpolietileno (PE-OH) como macroiniciador y heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como catalizador, como se observa en la Figura 9.

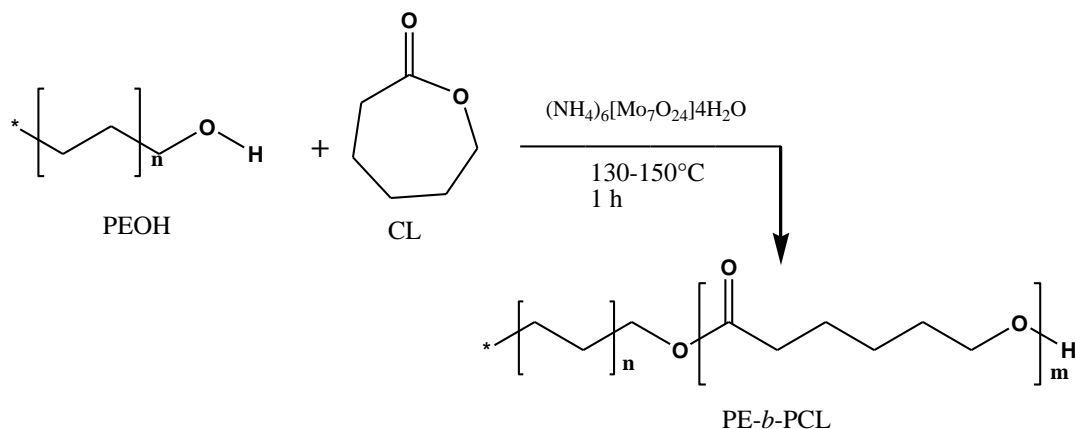


Figura 9. Síntesis de PE-*b*-PCL con PE-OH y heptamolibdato de amonio tetrahidratado como catalizador.

La polimerización se llevó a cabo a 130-150°C durante 1 hora, alcanzando rendimientos de 87-97%. Se realizaron pruebas de degradación y se observó que el copolímero PE-*b*-PCL se degrada térmica e hidrolíticamente. En la descomposición térmica se degradan los dos bloques, mientras que en la hidrólisis básica sólo se degradó el bloque de PCL [30].

Se ha realizado la síntesis de un copolímero en bloque PCL-*b*-PET por medio de la copolimerización de ε-CL y bis (2-hidroxietileno) tereftalato (BHET) en presencia de tetra-*n*-butil titanato ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$). Las condiciones bajo las cuales se logró esta copolimerización fueron a una temperatura de 160°C-220°C con tiempos de 2-4 horas y presión de 1×10^{-5} MPa [37], tal como se muestra en la Figura 10.

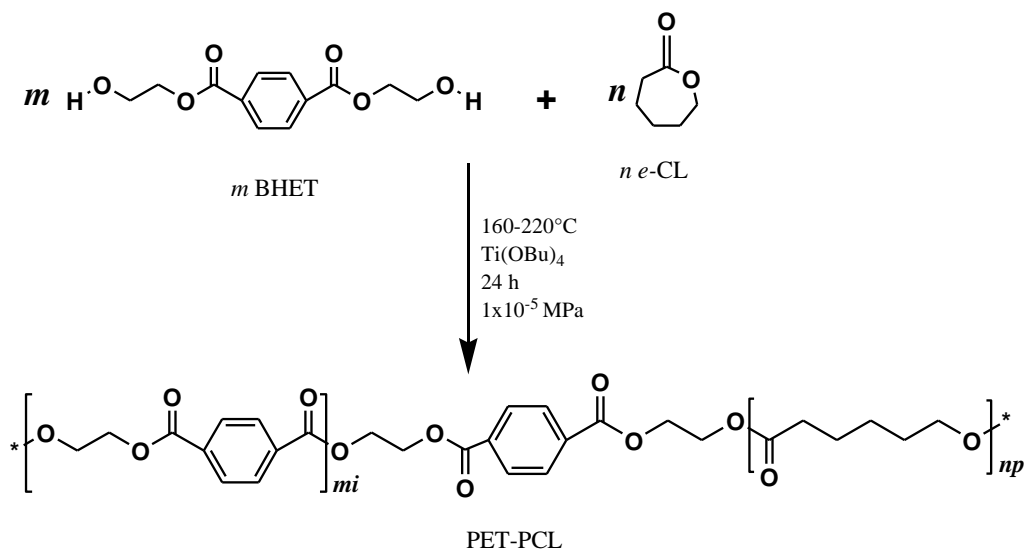


Figura 10. Copolimerización de ϵ -CL y bis (2-hidroxietilen) tereftalato (BHET).

En otras investigaciones se ha reportado el uso de 2-etilhexanoato de estaño (II) (octoato de estaño), como iniciador y/o catalizador en la polimerización por apertura de anillo de lactonas. Es un catalizador muy efectivo, proporciona una alta velocidad de reacción, es versátil y tiene una alta tasa de conversión, su estructura se presenta en la Figura 11 [38-40].

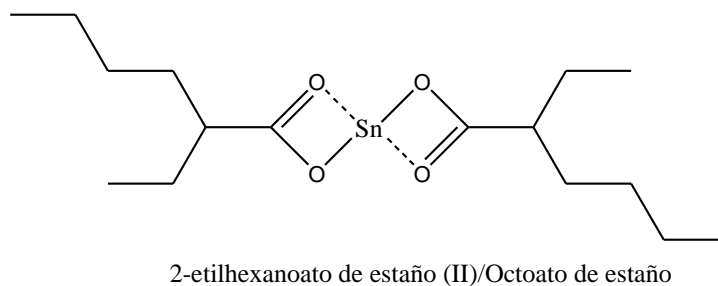


Figura 11. Estructura química del octoato de estaño.

En la literatura se encuentran estudios sobre la polimerización de ϵ -CL utilizando octoato de estaño con diferentes alcoholes. En estas reacciones de polimerización se indica que, existe una interacción del octoato de estaño con el grupo hidroxilo para dar lugar a un alcóxido estañoso, el cual inicia la apertura de anillo para posteriormente dar lugar a la especie propagadora y finalmente la obtención de PCL. En la Figura 12 se presenta el mecanismo de reacción propuesto en la literatura [31,41-44]

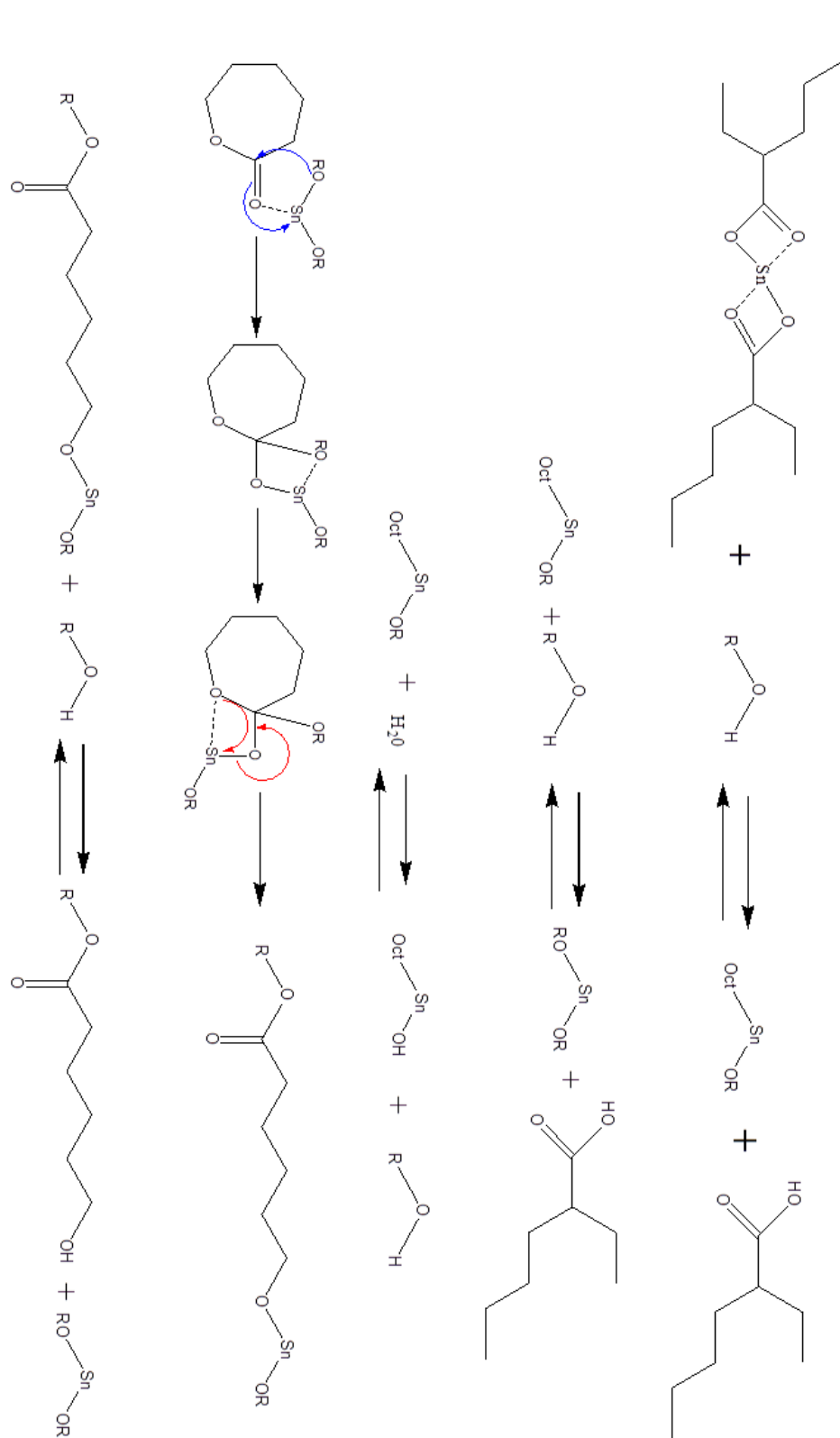


Figura 12. Mecanismo de reacción del octoato de estaño en la polimerización de ϵ -CL.

3.- JUSTIFICACIÓN

Actualmente se tiene la necesidad de encontrar nuevos materiales biodegradables con buenas propiedades mecánicas, que puedan ser utilizados para competir con los polímeros sintéticos convencionales como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poli(cloruro de vinilo) (PVC) y el poli(etilentereftalato) (PET) y de esta manera ayuden a disminuir la contaminación generada por estos materiales. En el caso del PET, es uno de los polímeros más producidos y consumidos a nivel mundial debido a sus características tanto físicas como químicas, que lo hacen un polímero atractivo para el confort del ser humano. Sin embargo, el problema de este plástico es la contaminación que genera después de terminar su vida útil, ya que es común encontrarlo depositado de manera indistinta en la naturaleza. Por esta razón, en los últimos años se han investigado métodos de reciclaje del PET ya sea por medios físicos o químicos. En la Universidad del Papaloapan se ha llevado a cabo exitosamente la degradación química del PET con un nuevo método, obteniendo productos de degradación que pueden ser utilizados para sintetizar nuevos materiales, por ejemplo, polímeros degradables. Hasta el momento no existen investigaciones reportadas que utilicen los productos de degradación del PET ($\text{PET}_{\text{degradado}}$) para polimerizar la ϵ -CL por medio de ROP.

4.- HIPÓTESIS

Se formará un nuevo enlace químico que permitirá que las cadenas de PET degradado se incorporen a la cadena de PCL durante la polimerización por apertura de anillo. Cuando se empleen los diferentes catalizadores, heptamolibdato de amonio y octanoato de estaño, el polímero obtenido no presentará diferencias estructurales.

5.- OBJETIVOS

5.1.- Objetivo general

- Polimerizar ϵ -caprolactona (ϵ -CL) utilizando los productos de degradación del poli (etilen-tereftalato).

5.2.- Objetivos particulares

- Degradar al PET y caracterizar el producto obtenido.
- Determinar las condiciones de la polimerización de la ϵ -caprolactona (CL) utilizando PET degradado.
- Polimerizar la ϵ -caprolactona (ϵ -CL) con el uso de dos catalizadores (heptamolibdato de amonio y octanoato de estaño) y compararla con la polimerización del BHET.
- Realizar la caracterización química del polímero sintetizado.

6.- METODOLOGÍA

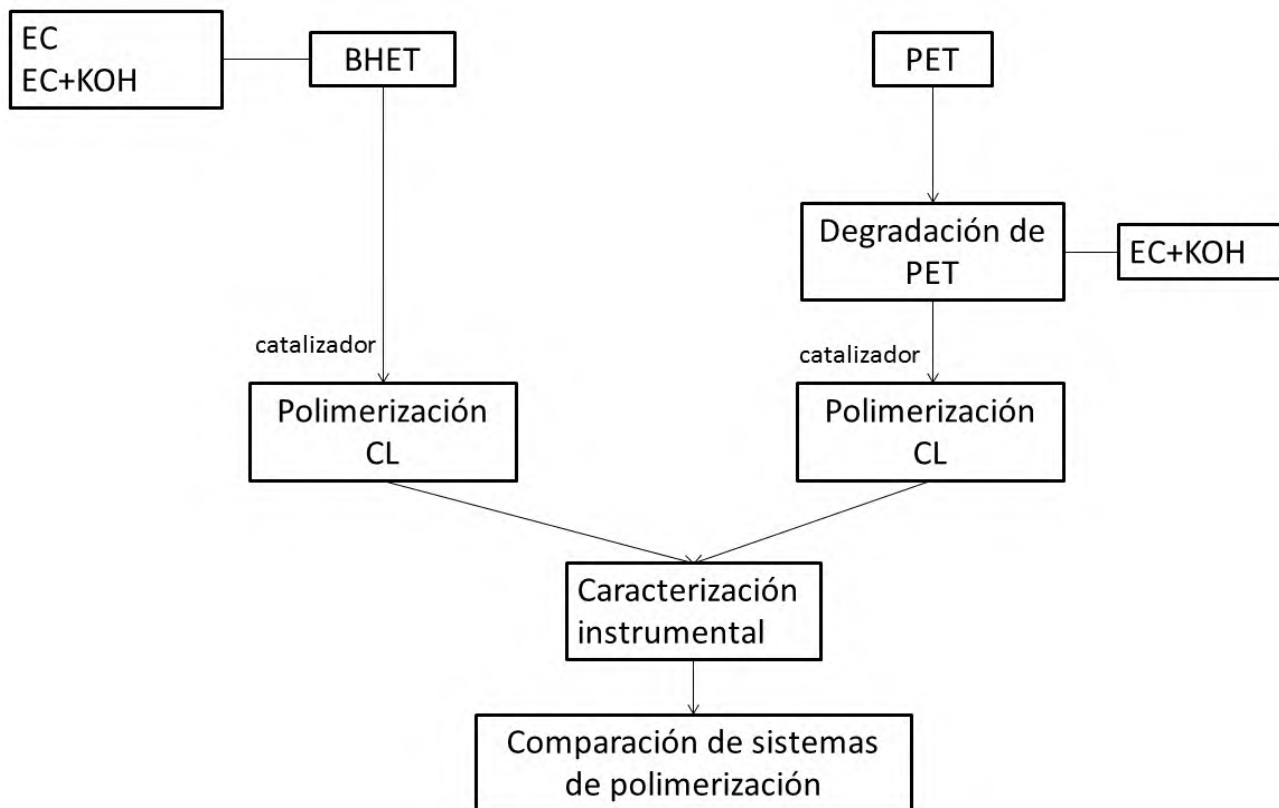
6.1- Materiales

Bis(2-hidroxietilen) tereftalato (BHET), ϵ -Caprolactona (ϵ -CL), 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP), Cloroformo deuterado, Octanoato de estaño, Anhídrido trifluoroacético fueron adquiridos de Sigma-Aldrich Química S.L. (Madrid, España). Hidróxido de potasio, fue adquirido de Panreac Química (Barcelona, España). Heptamolibdato de amonio y Metanol adquiridos en Sigma-Aldrich Química S.L. (México).

Las láminas (hojas) transparentes de PET de aproximadamente 30x30 cm² y 0.25 mm de espesor fueron adquiridas de Cambridge Ltd. (Coraopolis, PA, EE. UU.). El PET de botella de agua de postconsumo se utilizó como otra fuente de PET.

6.2.- Desarrollo experimental

El trabajo de investigación se llevó a cabo siguiendo el diagrama 1 que se muestra a continuación:



6.3 Espectroscopía Infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).

La espectrometría de infrarrojo es una técnica empleada en la elucidación de estructuras moleculares en base a los grupos funcionales presentes en la estructura del producto degradado de PET y ϵ -CL. El análisis se llevó a cabo utilizando un espectrómetro FT-IR modelo Spectrum 100 de la marca Perkin Elmer, haciendo 12 barridos con un rango de 4000 a 515 cm^{-1} .

6.4 Análisis térmico (DSC y TGA)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) fue realizado en un equipo DSC 7 de Perkin Elmer, equipado con un intracooler que permite medidas desde -60°C hasta 400°C , este análisis permite medir el comportamiento energético de un material frente al cambio de temperatura comparado con un material de referencia. A partir de esta técnica se puede identificar la temperatura de fusión o de cristalización en un material cristalino y cuantificar la energía del proceso o la temperatura de transición vítrea en un material amorfo, por mencionar algunas determinaciones.

Para realizar los análisis de DSC se utilizaron portamuestras de aluminio en las que se pesaron aproximadamente 6mg de muestra, posteriormente se sellaron y perforaron para evitar la acumulación de gases de posibles reacciones que provoquen la apertura de la cápsula. Se trabajó con dos perfiles de temperatura diferentes y atmosfera constante de nitrógeno.

Para las muestras que contienen PET, inició el calentamiento desde 25°C a 280°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seguido de un enfriamiento desde 280°C hasta -25°C con una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se mantuvo en isoterma durante 5 minutos a -25°C para después recalentar la muestra hasta 280°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

El segundo perfil de calentamiento se utilizó para las muestras que contienen PCL, el calentamiento inició desde 25°C hasta 80°C a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, después se enfrió la muestra desde 80°C hasta -90°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se mantuvo en isoterma durante 7 minutos y finalmente se recalentó hasta 80°C con velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó un analizador termogravimétrico SDT Q600 para medir la variación de masa en el producto de la polimerización, así como identificar la temperatura y velocidad de descomposición. Las curvas se registraron en un rango de temperatura de 26°C a 700°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min usando nitrógeno como gas de purga.

6.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C .

La espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) se utilizó como técnica principal para elucidar la estructura del producto obtenido después de la polimerización. Se hizo uso de un equipo Varian Unity plus 400, como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3) o dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6). Los espectros se referenciaron a las señales del solvente residual a 7.26 ppm y 2.50 ppm para los espectros de protones y 77.0 ppm y 39.5 ppm para los espectros de carbono, respectivamente.

6.6 Espectrometría de masas

Esta técnica se utilizó en la caracterización de productos y reactivos para obtener información acerca del mecanismo de polimerización (estructura, grupos, la eficiencia del catalizador, etc.), así como para determinar las composiciones de distribución. Las muestras se analizaron en un espectrómetro de masas con trampa de iones de la marca Finningan LCQ Deca, equipado con una fuente de ion electrospray. Las muestras se disolvieron en agua/acetonitrilo (50:50, v/v) a 1 mg/mL y por medio de un dispositivo T infundido a una velocidad de flujo de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ con una bomba de jeringa en la fuente de ESI en un flujo tasa de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. El voltaje de pulverización del espectrómetro de masas se ajustó a 4 kV, la temperatura capilar calentada a 200°C, se usó nitrógeno (99,5% de pureza) como funda (0.6 L/min) y auxiliar (6 L/min) gas. Los espectros de masas se registraron en el modo de iones positivos.

6.7 Análisis de viscosimetría para determinar el peso molecular

Para realizar el análisis por viscosimetría se diluyó 100 mg de muestra en 20 ml de hexafluoroisopropanol (HFIP) y se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (1)$$

donde η es la viscosidad intrínseca, M_v es masa molar molecular promedio en viscosidad, α y K son constantes para un sistema en particular polímero-solvente. La ecuación (1) es conocida como la ecuación de Mark-Houwink la cual relaciona la viscosidad intrínseca de un polímero con su masa molar promedio en viscosidad. Despejando M_v de la ecuación (1)

$$M_v = e^{\frac{\ln[\eta] - \ln K}{\alpha}} \quad (2)$$

La viscosidad relativa (η_{rel}) se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$[\eta_{rel}] = \frac{t}{t_0} \quad (3)$$

donde t_0 es el tiempo que tarda el solvente en pasar a través del capilar y t es el tiempo de flujo de la muestra en disolución.

La viscosidad específica (η_{sp}) se calcula a partir de ecuación siguiente

$$[\eta_{sp}] = \eta_{rel} - 1 \quad (4)$$

Mientras que para la viscosidad reducida (η_{red}) utilizando

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (5)$$

donde C es la concentración del polímero.

La viscosidad inherente (η_{ih}) se midió a 30°C utilizando la ecuación siguiente:

$$\eta_{ih} = 2\ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (6)$$

donde t_0 es el tiempo que tarda el solvente en pasar a través del capilar y t es el tiempo de flujo de la muestra en disolución.

6.8 Difracción de rayos X

Se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker Axs, modelo D8 Advance con un generador de radiación de Cu-K α con filtro de Ni y rejillas de 2 mm. Esta técnica permitió identificar las modificaciones de las zonas cristalinas de los polímeros PCL-PET degradado.

7.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Caracterización del BHET

La caracterización del BHET se llevó cabo por RMN y espectrometría de masas.

7.1.1 Análisis por RMN ^1H del BHET

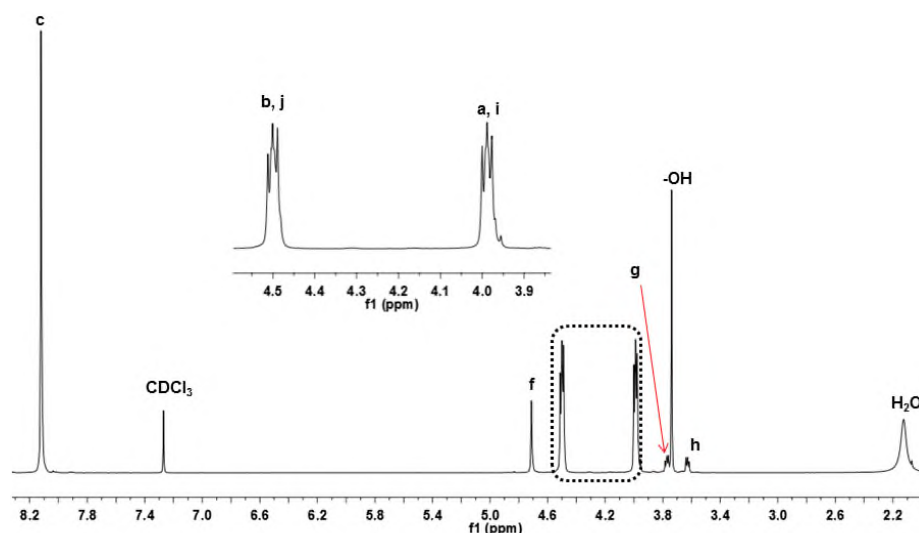


Figura 13. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 del Bis(2-hidroxiethyl) tereftalato (BHET).

En el espectro de la Figura 13 se identifican las señales características de los protones del anillo aromático a un desplazamiento químico de 8.11 ppm (**c**), los tripletes que se encuentran en 3.98 ppm (**a**) y 4.49 ppm (**b**) corresponden a los metilenos base de oxígeno y la señal en 3.73 ppm (**OH**) corresponde al protón del grupo hidroxilo [45-47]. Mientras que las señales que se desplazan en 3.62 ppm (tripleto, **h**), 3.76 ppm (tripleto, **g**) y 4.70 ppm (singlete, **f**) corresponden, las dos primeras, a una cantidad residual de moléculas de dietilenglicol (DEG) que se deben producir por deshidratación del etilenglicol en las condiciones de reacción en las que se prepara el BHET (del mismo modo que se produce en la reacción de síntesis del PET) [48] y la última señal a unidades de etilenglicol reaccionadas con dos unidades de tereftalato en ambos extremos, lo que implica que hay una cierta

proporción de unidades de dímero de BHET. La señal en 2.12 ppm es debida a los protones del agua [46, 47].

De las integrales de las señales del espectro de protón (Figura 13), se calcula el porcentaje de unidades BHET (**1**), de unidades de BHET unido por un extremo a EG (**2**) y de unidades de dímero de BHET (**3**), que resulta ser de 86.5%, 11.2% y 2.3% molar respectivamente. Con esos porcentajes se puede calcular el peso molecular de la mezcla, que se debe tener en cuenta cuando se realicen las polimerizaciones con ϵ -CL, que resulta ser de 276.8 g/mol.

Las estructuras propuestas con la identificación de los protones correspondientes se detallan en la Figura 14.

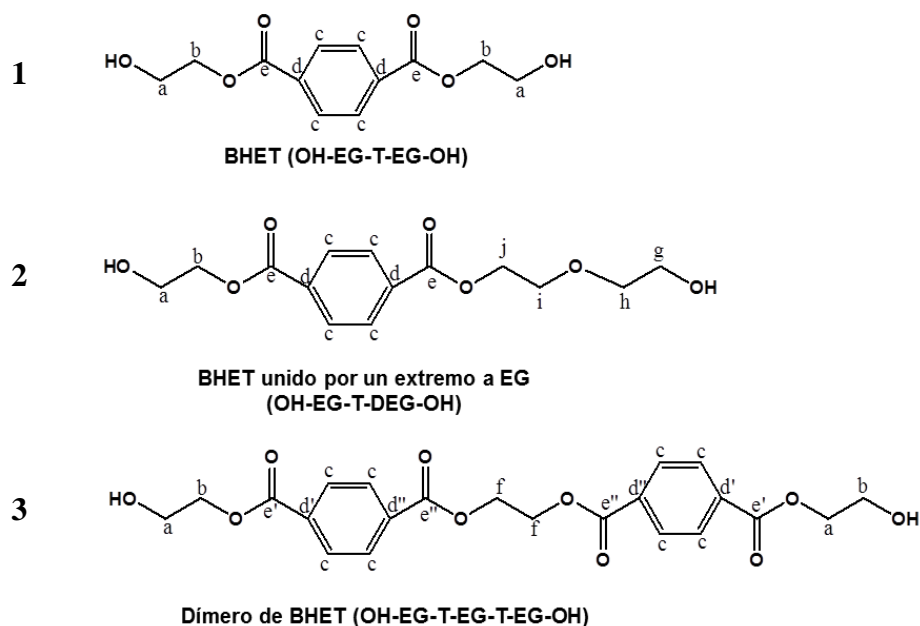


Figura 14. Estructura de las especies presentes en el Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET).

El espectro de carbono es coherente con las tres especies identificadas en el espectro de protón, como se puede ver en la Figura 15.

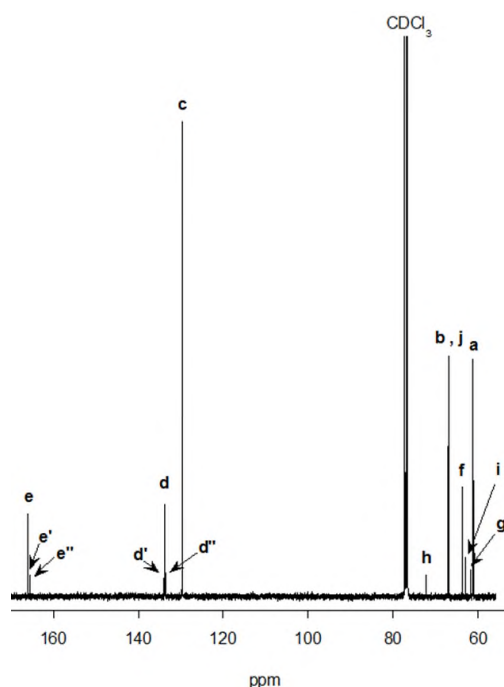


Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C en CDCl_3 del Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET).

7.1.2 Espectrometría de masas

El espectro de masas que se muestra en la Figura 16, empleando la inyección por electrospray (ESI) confirma que la especie mayoritaria es la esperada BHET, y se encuentran también especies correspondientes a la especie BHET unida por un extremo a EG y a especies con un mayor grado de polimerización, como se muestra en la Figura 17. El pico a 193 coincide con el pico mayoritario de fragmentación de un análisis GC-MS del bis (2-hidroxietil) tereftalato [49].

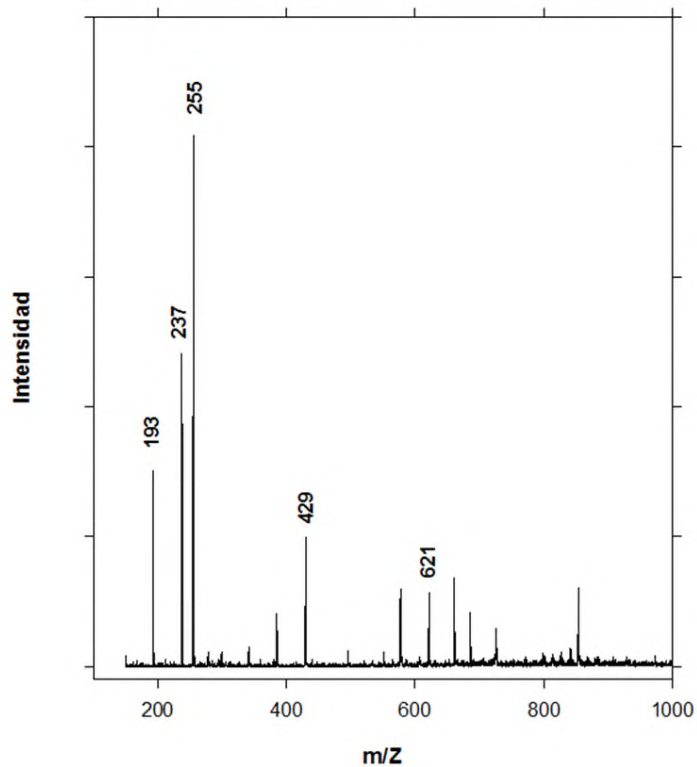


Figura 16. Espectro de masas por ESI del Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET).

Las estructuras de los compuestos presentes en el bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET), se presentan en la Figura 17, de igual modo que las masas molares de cada una, las cuales se encuentran identificadas en el espectro de masas anterior.

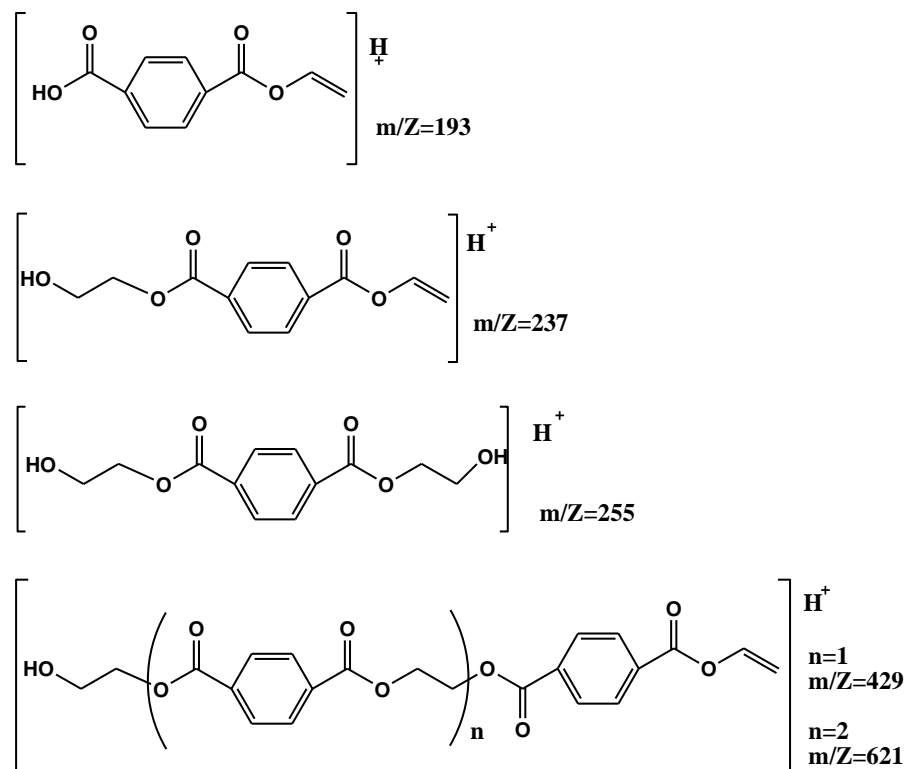


Figura 17. Especies identificadas en el espectro de masas por ESI del Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET).

7.2 Estudio de la polimerización de BHET con ϵ -CL

La polimerización de ϵ -CL utilizando el diol BHET se llevó a cabo siguiendo el procedimiento general para la polimerización por apertura de anillo de ϵ -CL [50] utilizando diferentes proporciones de BHET, así como también dos catalizadores octanoato de estaño $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ y heptamolibdato de amonio (Hepta), para comprobar si se producen diferencias estructurales entre los productos usando diferente catalizador. La caracterización de los productos (policaprolactona dioles con BHET en su estructura) se llevó a cabo por RMN y DSC.

7.2.1 Polimerización de BHET con ϵ -CL y $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

La polimerización de BHET utilizando $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ como catalizador, se llevó a cabo a una temperatura de 120°C , durante 24 horas de reacción con 3 relaciones en mol de CL/BHET que se indican en la Tabla 2.

Tabla 2. Relaciones en mol CL/BHET

Muestra	Relación CL/BHET
P1	40
P2	20
P3	11

Las estructuras químicas de los reactivos que se usaron para la polimerización se muestra en la Figura 18.

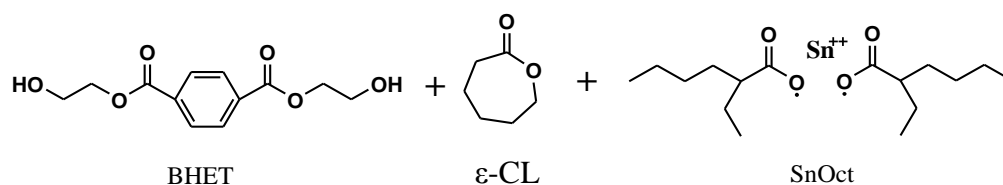


Figura 18. Reactivos usados en la polimerización de BHET con ϵ -CL y $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

Después del tiempo de reacción transcurrido se llevó a cabo la caracterización de los productos de la polimerización.

7.2.1.1 Análisis por RMN ¹H

En la Figura 19 se presenta el espectro de protón de la muestra P3, del espectro se identificaron las señales de las unidades de PCL a 4.06, 3.64, 2.30, 1.64 y 1.40 ppm; las de las unidades del BHET (T) a 8.11 ppm (anillo aromático); las señales de etilenglicol a 4.71, 4.55, 4.49 y 4.43 ppm; además de dos señales a 0.94 y 0.89 ppm pertenecientes al catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

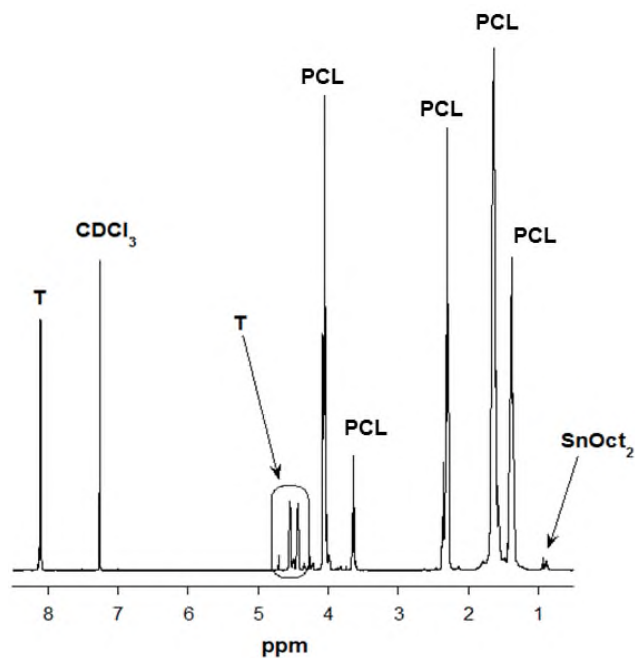


Figura 19. Espectro de RMN ¹H de la muestra P3.

Si observamos con detalle en la zona de 3.5-4.8 ppm que se presenta en la Figura 20, se pueden asignar las señales como pertenecientes a distintas especies detalladas en la Figura 21.

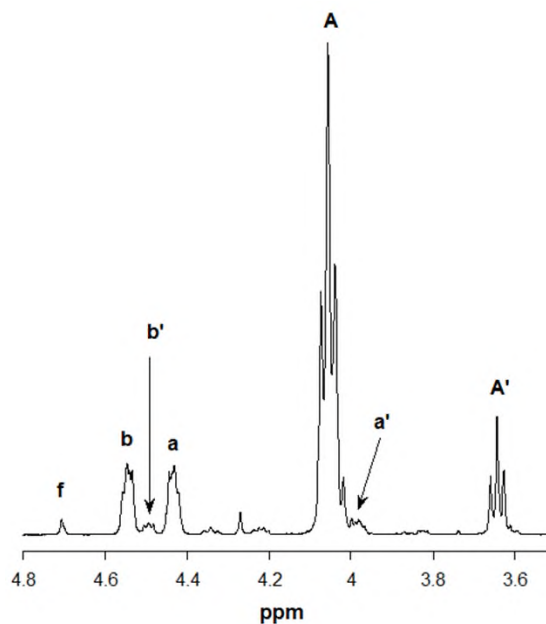
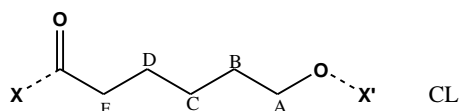


Figura 20. Ampliación de la zona 3.5-4.8 del espectro de RMN ¹H de la muestra P3.

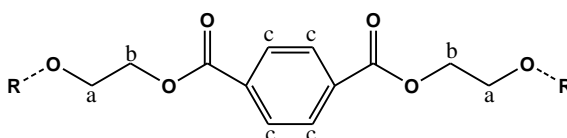
HO-BHET-OH No sustituido
HO-BHET-O-CL_n-OH Monosustituido
HO-CL_n-BHET-O-CL_n-OH Disustituido
HO-OC-CL_n-OH PCL



X=X'=CL

Sí X'=H, A=A', B=B'

Sí X=HO-, E=E'



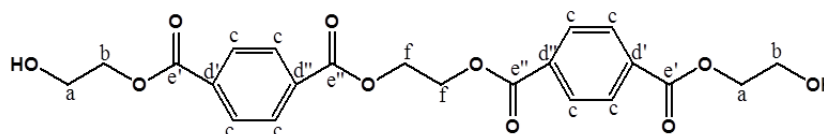
(R)-O-BHET-O-(R')

R=R'=CL

Sí R'=H, a=a', b=b'

Figura 21. Especies presentes en la muestra P3.

La señal a 4.71 ppm (singlete) corresponde al protón **f** del dimero de BHET que se observa en la Figura 22; los pseudo-tripletes a 4.54 y 4.43 ppm corresponden a los protones **a** y **b** respectivamente del BHET unido a una molécula de ϵ -CL, los pseudo-tripletes en 4.50 y 3.98 ppm (este último sumergido en la señal a 4.06 de la ϵ -CL) corresponden a los protones **b'** y **a'** respectivamente del BHET acabado en un grupo hidroxilo; y los tripletes a 4.06 y 3.64 ppm a los protones **A** y **A'** de la PCL unida por el hidroxilo a otra molécula de PCL o con un grupo hidroxilo final respectivamente (ver Figura 21).



Dímero de BHET (OH-EG-T-EG-T-EG-OH)

Figura 22. Estructura química del dímero de BHET.

Además cabe señalar que se encuentra solapada con la señal de la caprolactona a 2.30 ppm (**E**) un triplete a 2.36 ppm (**E'**) relacionado con los metilenos unidos a grupos carboxílicos terminales de unidades de PCL ($X=HO^-$ en la Figura 21). Es bien sabido que en la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -CL iniciada con un diol se produce una mezcla de especies de diol sin reaccionar, diol reaccionado con CL por un solo extremo (monosustituido) y diol reaccionado con CL por ambos extremos (disustituido) tal como se observa en la Figura 21. La cantidad relativa de esas especies depende del peso molecular final de la PCL diol, de modo que al aumentar el peso molecular, las especies de diol no reaccionado y monosustituido van disminuyendo hasta finalmente desaparecer a pesos moleculares suficientemente altos [50-52]. Del espectro de la muestra P3 se deduce que el diol de BHET sigue esa regla y tenemos mezclas de estas tres especies, aunque no se ha podido identificar las señales correspondientes al BHET sin reaccionar. Un espectro de la muestra P3 mezclada con BHET mostró que las señales terminales del BHET tienen el mismo desplazamiento que las señales terminales del etilenglicol del BHET monosustituido, **a'** y **b'**, lo que hace imposible cuantificar por separado estas especies. Las especies de PCL con un extremo hidroxilo y otro ácido carboxílico provienen de la iniciación de la polimerización por moléculas de agua que en nuestro caso es indeseada y probablemente provenga de los reactivos (BHET y ϵ -CL), que no se secaron previamente.

Para separar mejor las señales correspondientes a cada especie se derivatizó el producto *in situ* en el tubo de RMN con anhídrido trifluoroacético, de modo que los grupos hidroxilo se esterificaron y los grupos carboxílicos formaron un anhídrido y, las señales de los metilenos unidos a estos grupos se desplazaron hacia campos bajos. En la Figura 23 se encuentra el espectro de la muestra P3 derivatizado en el intervalo 2-5 ppm con la identificación de los protones.

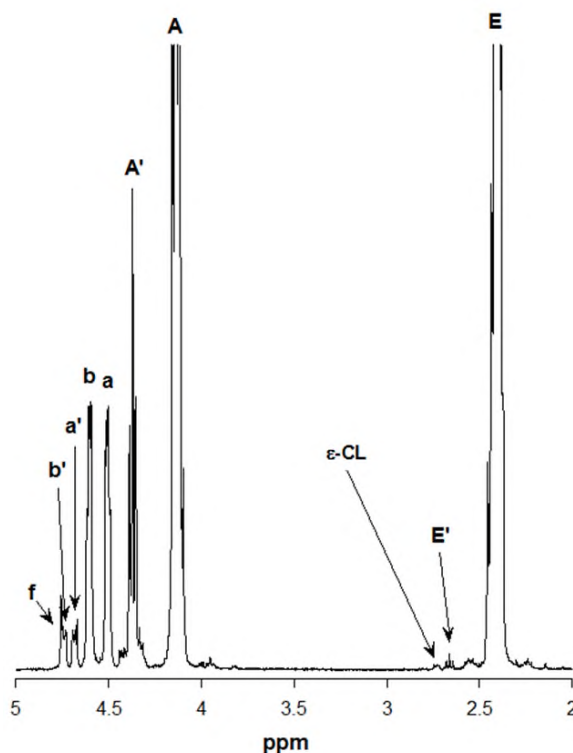


Figura 23. Ampliación de la zona 2-5 ppm del espectro de RMN ¹H de la muestra P3 derivatizada con TFA.

En el espectro derivatizado con TFA, las señales se desplazan a 4.73 ppm (**f**), 4.72 ppm (**b'**), 4.66 ppm (**a'**), 4.58 ppm (**b**), 4.80 ppm (**a**), 4.40 ppm (**A'**), 4.12 ppm (**A**), 2.71 (**E'**), y 2.38 ppm (**E**), además de una señal a 2.71 ppm perteneciente a residuos de ϵ -CL sin reaccionar. Tampoco en el espectro derivatizado se pudieron distinguir las señales del BHET sin reaccionar. A partir de las integrales de las señales se pueden calcular el peso molecular de la PCL con BHET de dos maneras:

- A) Mediante la relación de los protones del anillo aromático (**c**) frente a los protones de la CL (**A+A'** o **E+E'**), suponiendo que el BHET tiene su estructura ideal de 254 g/mol.
- B) Contabilizando los protones de los grupos finales de la CL (**A'** y **E'**) y del BHET (**a'**) y relacionándolos con los protones de la CL esterificada por ambos extremos (**A** o **E**), suponiendo de nuevo que el BHET tiene su estructura ideal de 254 g/mol y que no hay BHET sin reaccionar, lo cual puede asumirse en caso de que el contenido de monosustituido sea muy bajo pero que dará lugar a un error muy elevado en caso de que el

contenido de monosustituido sea muy significativo, en cuyo caso también lo será el contenido de BHET sin reaccionar.

Las ecuaciones respectivas empleadas son las siguientes:

Método A)

$$\frac{\text{moles PCL}}{\text{moles BHET}} = \frac{\text{Área (A+A')}/2}{\text{Área (c)}/4} \quad (7)$$

$$Mn \approx \frac{\text{moles PCL}}{\text{moles BHET}} \times 114 + 254 \quad (8)$$

Método B)

$$\frac{\text{PCL}}{\text{grupos terminales}} = \frac{\text{Área (A-E')}/2}{\text{Área (A'+a'+E')}/2} \quad (9)$$

$$Mn \approx \left(\frac{\text{PCL}}{\text{grupos terminales}} + 1 \right) \times 114 \times 2 + 2 \quad (10)$$

Adicionalmente, suponiendo que no hay BHET sin reaccionar, se puede calcular la proporción de especies disustituidas de BHET frente a las monosustituidas, y la proporción de grupos terminales hidroxilo frente a grupos terminales carboxílicos, ecuaciones (11) y (12) respectivamente:

$$\frac{\text{BHET disustituidos}}{\text{BHET monosustituidos}} = \frac{\text{Área (a-a')}/4}{\text{Área (a')}/2} \quad (11)$$

$$\frac{OH}{CL\ COOH} = \frac{\text{Área } (A'+a')/4}{\text{Área } (E')/2} \quad (12)$$

En la Tabla 3 se muestran la comparación de los pesos moleculares en los polímeros obtenidos con diferentes proporciones de BHET empleando las señales del espectro derivatizado.

Tabla 3. Comparación de pesos moleculares de polimerización con Sn(Oct)₂.

Muestra	Teórico (g/mol)	Método A) (g/mol)	Método B) (g/mol)
P1 –TFA	5023	5230	2960
P2 –TFA	2742	2850	2190
P3 –TFA	1575	1600	1490

Como se observa en la Tabla 3 el peso molecular del polímero resultante es inversamente proporcional a la cantidad de BHET que se utiliza en la reacción, como era de esperar. Calculando el peso molecular con el método A) se obtienen pesos moleculares similares pero superiores a los teóricos; teniendo en cuenta que la ε-CL no reacciona nunca al 100%, el cálculo con esa ecuación sobreestima el peso molecular. Empleando el método B), el peso molecular obtenido es inferior al teórico, con una diferencia que es pequeña para el peso molecular más bajo (P3) y va aumentando al incrementar el peso molecular, resultando muy grande para el peso molecular mayor (P1). En este caso, no se tienen en cuenta las especies de BHET sin reaccionar, que serán más significativas a medida que disminuye el peso molecular de la PCL diol resultante, con lo que el peso molecular debe ser inferior al calculado con el método B), quedando una mayor diferencia para la muestra con el peso molecular más corto (P3). Sería necesario hacer otros análisis o pruebas para poder determinar el peso molecular real y comprobar qué peso molecular calculado es el más correcto.

En la Tabla 4 se muestran los porcentajes molares de BHET monosustituido y de ϵ -CL acabadas en grupos carboxílicos calculados a partir de las ecuaciones C) y D) respectivamente.

Tabla 4. Porcentajes de especies monosustituidas y con extremos carboxílicos en las PCLs catalizadas con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

Muestra	C) (%)*	D) (%)
P1-TFA	11	14
P2-TFA	20	9.8
P3-TFA	29	2.7

*BHET disustituido + BHET monosustituido = 100%. No se tienen en cuenta las cadenas de PCL (ver figura 20).

Como era previsible, la cantidad de especies monosustituidas disminuye al aumentar el peso molecular de la PCL sintetizada, resultando muy pequeña para el peso molecular mayor (P1). El contenido de grupos terminales carboxílicos, provenientes de la iniciación con agua, aumenta al aumentar el peso molecular, por lo que se podría deducir que el agua indeseada probablemente se introdujese con la CL, que es el reactivo que aumenta en contenido en la masa de reacción.

7.2.1.2 Análisis por DSC

En la Figura 24 se presenta como ejemplo del ciclo completo del ensayo el correspondiente a la muestra P1. En el primer calentamiento desde 25 °C se observa una endoterma de fusión debida a los cristales de PCL presentes en la muestra, con este procedimiento se elimina el historial térmico de la muestra. Durante el enfriamiento se produce una exoterma de cristalización de las cadenas de PCL. En el segundo calentamiento se detecta una temperatura de transición vítrea a bajas temperaturas y por encima de temperatura ambiente una endoterma de fusión de las cadenas de PCL que cristalizaron durante el enfriamiento. En las Figuras 25, 26 y 27 se presentan las curvas de las tres muestras catalizadas con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ del primer calentamiento, del enfriamiento y del segundo calentamiento respectivamente, y en la Tabla 5 se muestran los resultados.

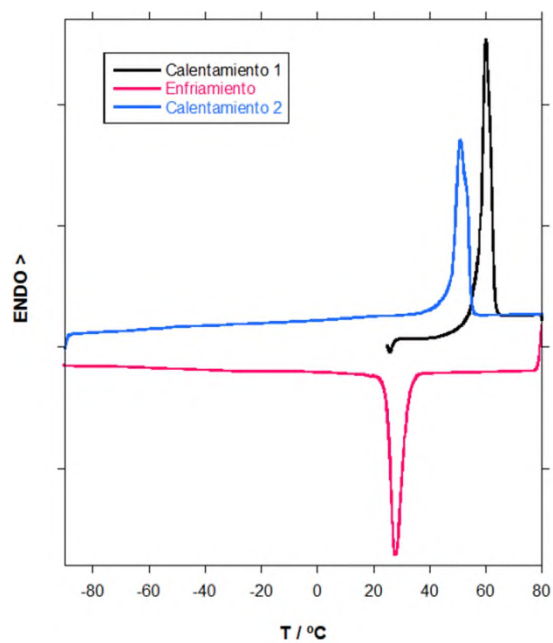


Figura 24. Ensayo completo de DSC para la muestra P1.

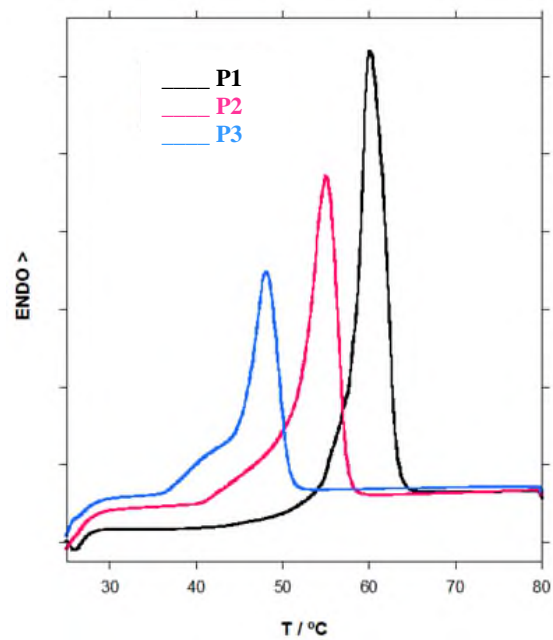


Figura 25. Barridos del primer calentamiento para las muestras catalizadas con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

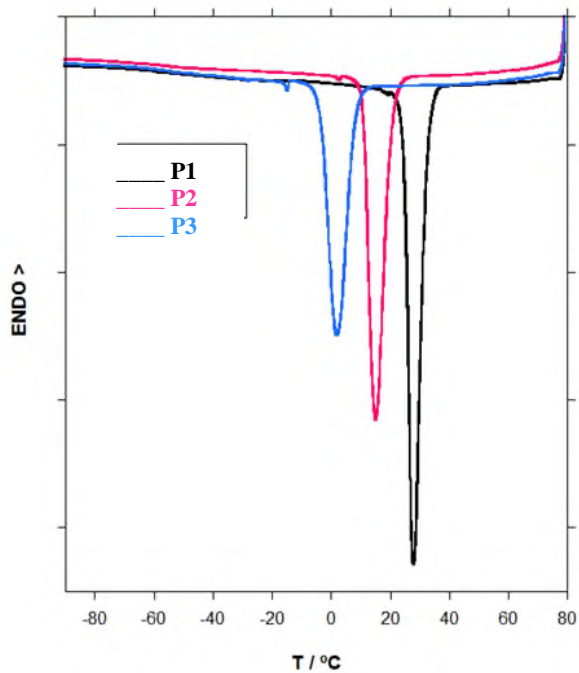


Figura 26. Barridos del enfriamiento para las muestras catalizadas con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

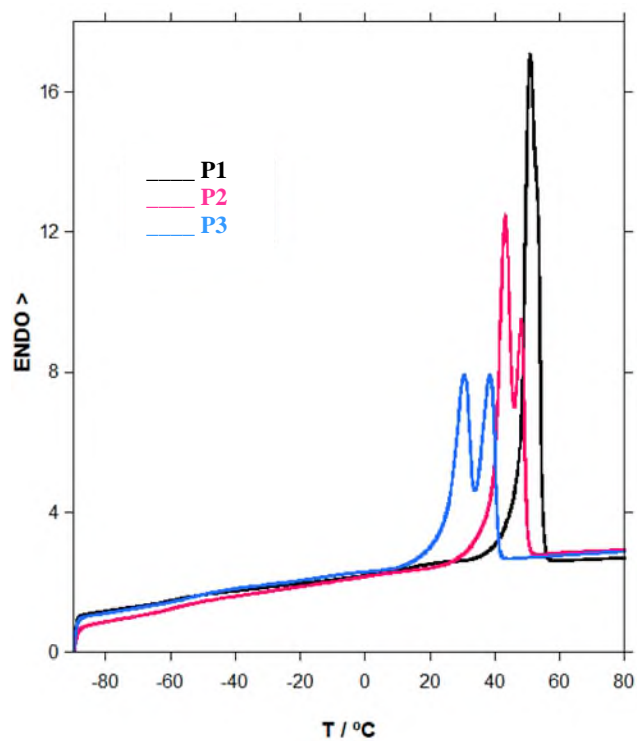


Figura 27. Barridos del segundo calentamiento para las muestras catalizadas con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$.

Tabla 5. Resultados de DSC de las muestras catalizadas con Sn(Oct)₂.

Muestra	Calentamiento 1		Enfriamiento		Calentamiento 2		
	T _{m1} (°C)	ΔH ₁ (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _g (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH ₂ (J/g)
P1	59.3	77.8	28.5	-65.2	-58.0	50.5	64.3
P2	54.4	75.0	15.3	-61.5	-57.5	43.0+48.3	64.4
P3	47.6	52.7	2.3	-56.3	-50.7	30.4+38.7	59.9

De las curvas y los datos resulta claro que al disminuir el peso molecular de la PCL diol, disminuye la temperatura de fusión en ambos barridos (T_{m1} y T_{m2}) y la temperatura de cristalización (T_c). El valor de la transición vítrea (T_g) de la parte amorfa del material aumenta, y las entalpías de fusión (ΔH₁ y ΔH₂) y de cristalización (ΔH_c) en general muestran tendencia a disminuir. Al disminuir el peso molecular de la PCL diol, disminuye el tamaño de los cristales y por eso el punto de fusión disminuye, y al mismo tiempo resulta más difícil la cristalización y por eso el mínimo de la exoterma de cristalización se desplaza a temperaturas más bajas, es decir, hace falta un subenfriamiento mayor desde la temperatura de fusión para lograr la cristalización. Esa mayor dificultad en la cristalización se muestra también en el segundo barrido de calentamiento, donde al disminuir el peso molecular de la PCL se pasa de un solo máximo de fusión a dos máximos, lo que muestra que hay dos poblaciones de tamaños de cristales aumentando el porcentaje de cristales más pequeños que funden a temperatura más baja al disminuir el peso molecular de la PCL. El valor de T_c es más apropiado que el de T_m para ver diferencias en las muestras, ya que las diferencias entre los valores son mayores y así las tendencias se marcan más claramente, como se ha visto para otros polímeros semicristalinos como el PET [53] o el nylon 6 [54]. Además de disminuir T_m y T_c, disminuyen las entalpías de fusión y cristalización, lo que indica al disminuir el peso molecular de la PCL, además de cristalizar con más dificultad, cristaliza en menor proporción.

7.2.2 Polimerización de BHET con ε-CL y Hepta

Con respecto a la polimerización de ε-CL con BHET utilizando Heptamolibdato de amonio (30 mg), una temperatura de 130°C y un tiempo de 4

horas de reacción, se varió la relación en mol CL/BHET tal como se indica en la Tabla 6.

Tabla 6 .- Polimerización de ϵ -CL con BHET y Hepta como catalizador.

Muestra	Relación CL/BHET
P4	40
P5	20
P6	11

Como ilustración de la reacción que se llevó a cabo para la polimerizar ϵ -CL, en la Figura 28 se muestran las estructuras químicas de los reactivos utilizados.

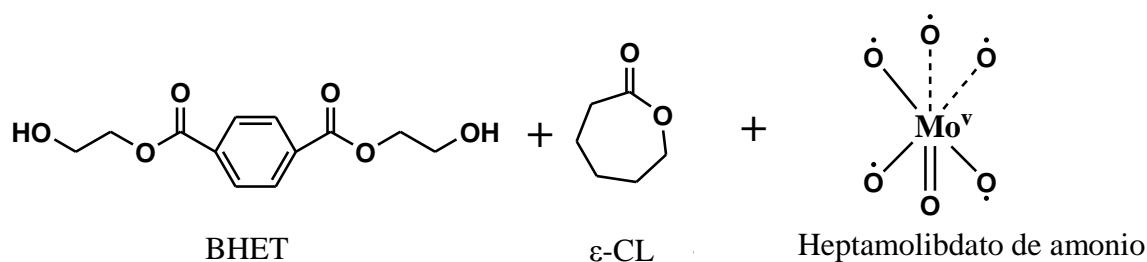


Figura 28. Estructuras químicas de reactivos para polimerización de ϵ -CL con Hepta.

Después de las 4 horas de reacción se obtuvieron productos a los cuales se les realizaron análisis por ^1H RMN y DSC.

7.2.2.1 Análisis por RMN

En la Figura 29 se muestra el espectro de RMN, la zona entre 3.5 y 4.8 ppm de la muestra P6, que sería la muestra equivalente a la P3 pero cambiando el catalizador, derivatizada con anhídrido trifluoroacético (comparar con la Figura 23).

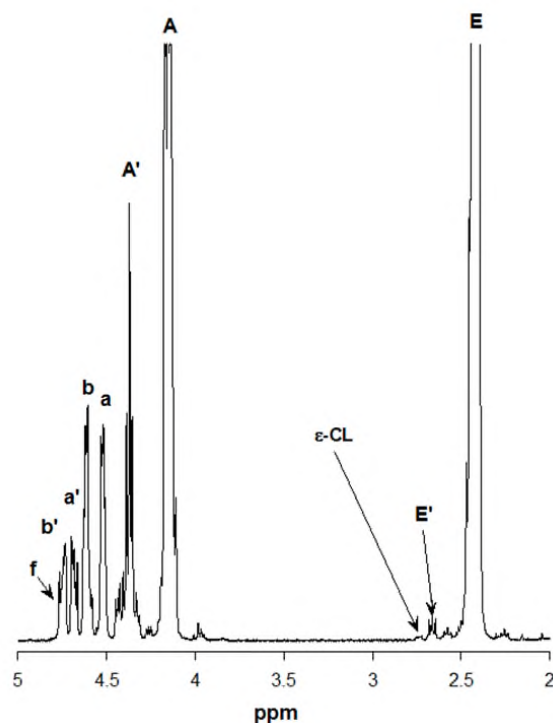


Figura 29. Ampliación de la zona 3.5-4.8 ppm del espectro de RMN ^1H de la muestra P6.

Se identifican los mismos picos que para las muestras de la serie catalizada con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, por lo que se concluye que se producen las mismas especies.

En la Tabla 7 se muestra la comparación de los pesos moleculares y en la Tabla 8 los porcentajes molares de BHET monosustituido y de CL acabadas en grupos carboxílicos en los polímeros obtenidos con diferentes proporciones de BHET y Heptamolibdato de amonio (Hepta) como catalizador empleando las señales del espectro derivatizado.

Tabla 7. Comparación de pesos moleculares de polimerización con Hepta.

Muestra	Teórico (g/mol)	Método B) (g/mol)	Método A) (g/mol)
P4-TFA	4962	3237	5055
P5-TFA	2671	2061	2824
P6-TFA	1545	1561	1582

Tabla 8. Porcentajes de especies monosustituídas y con extremos carboxílicos en las PCLs catalizadas con Hepta.

Muestra	C (%)*	D (%)
P4-TFA	34	7.5
P5-TFA	45	6.9
P6-TFA	65	5.6

*BHET disustituído + BHET monosustituído = 100%. No se tienen en cuenta las cadenas de PCL (ver figura 20).

Como para las muestras catalizadas con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, el peso molecular del polímero resultante es inversamente proporcional a la cantidad de BHET que se utiliza en la reacción, los pesos moleculares calculados con el método A) son similares pero superiores a los teóricos; y el cálculo del peso molecular empleando el método B), es inferior al teórico (prácticamente igual para P6), con una diferencia que va aumentando al aumentar el peso molecular, resultando muy grande para el peso molecular mayor (P4). Así mismo, la cantidad de especies monosustituídas disminuye al aumentar el peso molecular de la PCL resultante, y contenido de grupos terminales carboxílicos, provenientes de la iniciación con agua, aumenta al aumentar el peso molecular.

Sin embargo, hay diferencias significativas en los resultados según el catalizador que se emplee para la polimerización. El contenido de especies con grupos carboxílicos en los extremos es inferior para el Hepta a pesos moleculares de PCL más altos y superior para el peso molecular de PCL más bajo. En cuanto a la proporción de especies Mono- y Disustituídas, queda claro que el catalizador Hepta da lugar a una proporción mucho mayor (más del doble) de especies monosustituídas (y por tanto de iniciador BHET sin reaccionar aunque no se haya podido determinar) con lo que este catalizador es menos efectivo en la polimerización por apertura de anillo de la CL usando BHET como iniciador. Esta diferencia probablemente se deba a las condiciones en que se llevó a cabo la reacción. En el caso del Heptamolibdato de amonio, una vez que se llega a cierta temperatura, se transforma en el ion decamolibdato [35, 36], que es la especie activa, y a esta temperatura, la reacción de las unidades de CL es muy rápida,

favoreciendo la reacción de las especies activas formadas por el catalizador con moléculas de CL, que están en una mayor proporción molar que las de BHET. En el caso del $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, la reacción es mucho más lenta.

7.2.2.2 Análisis por DSC

En la Figura 30 se presenta como ejemplo del ciclo completo del ensayo el correspondiente a la muestra P4. Las curvas son similares a las de las muestras de la serie catalizada con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, observándose las mismas transiciones. En las Figuras 31, 32 y 33 se presentan las curvas de las tres muestras catalizadas con Heptamolibdato del primer calentamiento, del enfriamiento y del segundo calentamiento respectivamente, y en la Tabla 9 se muestran los resultados.

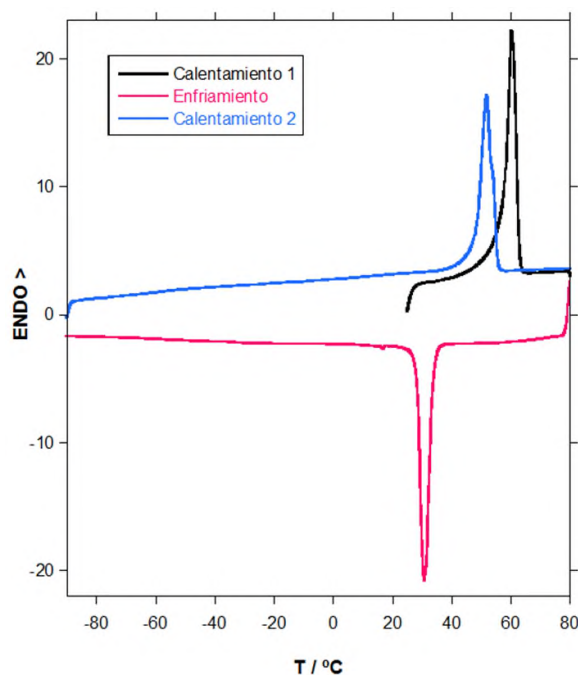


Figura 30. Ensayo completo de DSC para la muestra P4.

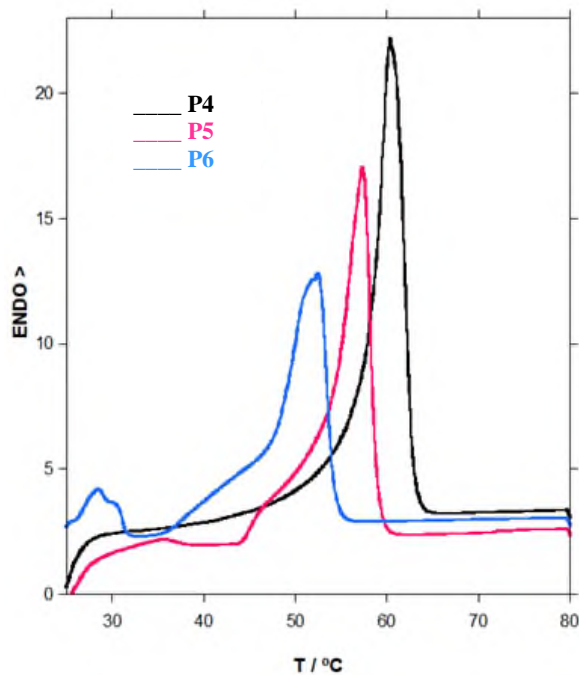


Figura 31. Barridos del primer calentamiento para las muestras catalizadas con Hepta.

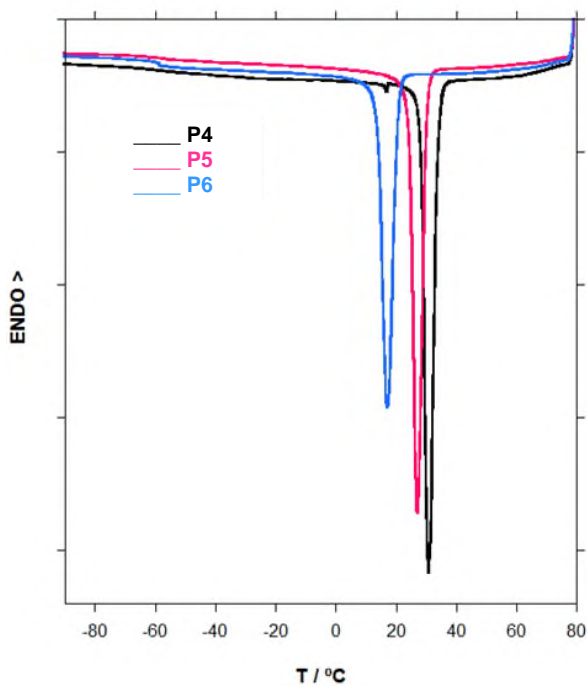


Figura 32. Barridos del enfriamiento para las muestras catalizadas con Hepta.

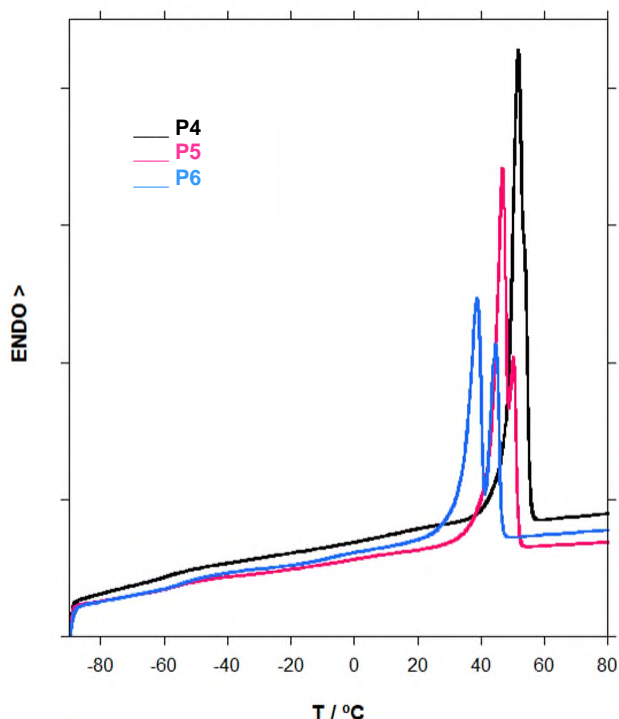


Figura 33. Barridos del segundo calentamiento para las muestras catalizadas con Hepta.

Tabla 9. Resultados de DSC de las muestras catalizadas con Hepta

Muestra	Calentamiento 1		Enfriamiento		Calentamiento 2		
	T_{m1} (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_2 (J/g)
P4	59.6	84.1	31.4	-66.1	-56.8	51.3	65.1
P5	56.8	66.8	27.5	-60.7	-54.1	46.6+50.3	61.2
P6	52.1	61.6	17.6	-54.4	-53.3	38.5+44.7	54.5

Las tendencias son las mismas que las encontradas para la serie catalizada con $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. La mayor diferencia entre ambas series es que para valores teóricos similares del peso molecular de la PCL diol resultante, los valores de T_{m1} , T_{m2} , C_p , y T_g aumentan. Esto se explica por la mayor longitud de las cadenas de PCL formadas cuando se emplea el Heptamolibdato (Hepta), lo que lleva a la formación de cristales más grandes que cristalizan antes al bajar la temperatura desde el fundido. Haciendo unos cálculos sencillos se puede comprobar que para un mismo contenido de ϵ -CL y de iniciador, o lo que es lo mismo, para un mismo peso molecular final de la PCL diol, si la cantidad de especies monosustituidas es

mayor (como es el caso para la serie Hepta según se determinó por RMN), las unidades de PCL se reparten en menos ramas y por tanto la longitud de esas ramas es mayor. Por tanto, la menor proporción de material disustituido en las PCL preparadas con Heptamolibdato da lugar a materiales con longitudes mayores de las cadenas de PCL que cristalizan mejor y en cristales más grandes.

En la Figura 34 se comparan las curvas de cristalización de las muestras P5 y P2, de pesos moleculares similares, y en la Figura 35 las curvas del segundo calentamiento de las muestras P6 y P3, también de pesos moleculares similares entre ellos. Como se puede ver, al tener las ramas de PCL más largas, el P5 cristaliza antes que el P2, y el P6 funde a temperaturas más altas que el P3.

Cuando se comparan las entalpías de fusión y cristalización, para la primera fusión la entalpía (ΔH_1), para las PCL dioles de la misma longitud, ΔH_1 es mayor para las PCL preparadas con Heptamolibdato, luego transcurridos tiempos largos a temperatura ambiente para la cristalización de la muestra, cristalizan más las muestras de Heptamolibdato, que tiene las ramas más largas, como era de esperar. Sin embargo, para la entalpía de cristalización y para la entalpía de fusión en el segundo barrido, los valores son similares para P4 y P1, pero son menores para P5 y P6 respecto a P2 y P3, luego según el ensayo esas muestras de Hepta son menos cristalinas que las de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, y además, como se puede ver en la Figura 35, la proporción de cristales más pequeños que funden a más baja temperatura es mayor para el Hepta que para el $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Esta aparente contradicción se puede explicar si la cinética de cristalización de las PCL con cadenas más largas (Hepta) es más lenta que las de las PCL con cadenas más cortas ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Si es así, durante el ensayo de DSC, las PCL de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ son capaces de cristalizar en mayor extensión (más cristalinidad aunque los cristales formados sean más pequeños) que las de Hepta, pero tras un tiempo largo de cristalización, finalmente la cantidad de material cristalino es mayor en las PCL de Hepta, según se desprende de los valores de la entalpía de fusión en el primer barrido. Esto se comprobó con la muestra P4, que recuperó la cristalinidad medida en el primer barrido tras dejarla cristalizar 16 días a temperatura ambiente.

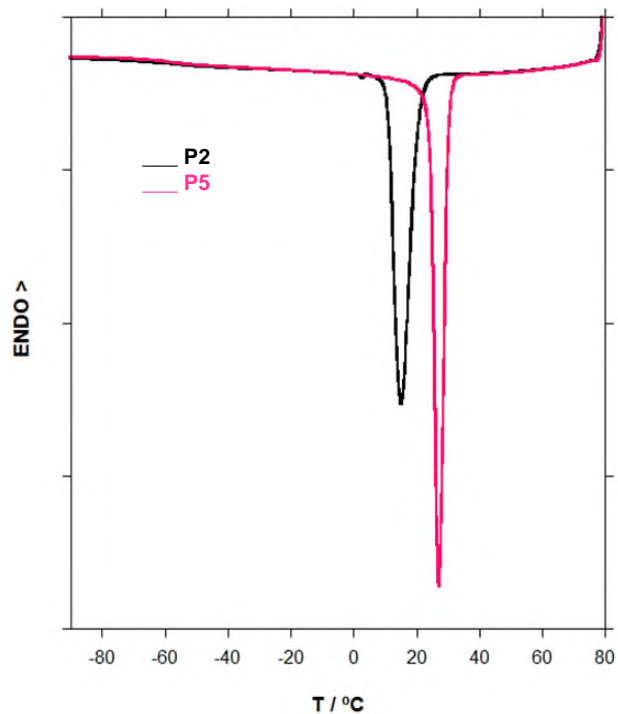


Figura 34. Curvas de enfriamiento para las muestras P2 y P5.

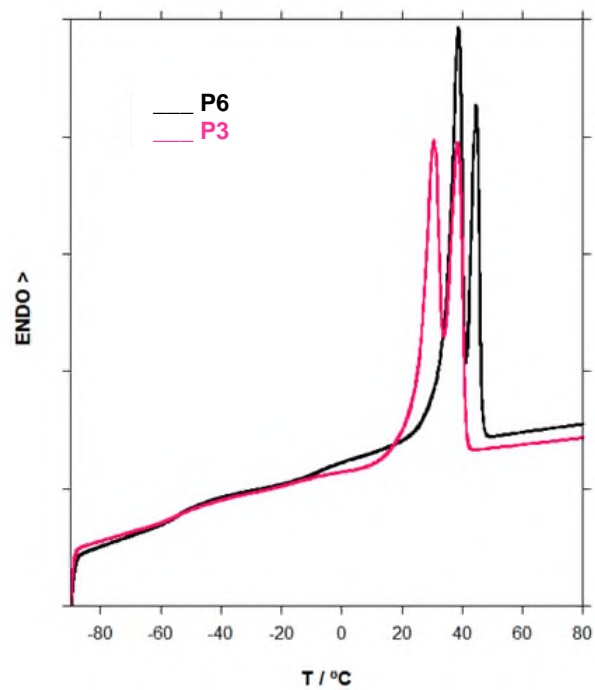


Figura 35. Curvas de enfriamiento para las muestras P6 y P3.

7.3 Degradación de Poli (etilen tereftalato) (PET)

Se trabajó con dos tipos de PET, uno obtenido de una botella comercial y otro PET en lámina. Previamente a la degradación se llevó a cabo el estudio de la reacción del carbonato de etileno con el KOH.

7.3.1 Reacción del carbonato de etileno con hidróxido de potasio (KOH)

Como paso previo al estudio de la degradación del PET en un medio de carbonato de etileno con KOH (todos los reactivos en estado sólido), se estudió la reacción del carbonato de etileno con KOH con condiciones de temperatura de 130°C por un tiempo de 24 horas con agitación constante [55]. Una vez finalizado el tiempo de reacción el producto de reacción se lavó con agua destilada hasta su neutralización y posteriormente se analizó por RMN y espectrometría de masas.

7.3.1.1 Análisis por RMN

En la Figura 36 se representa el espectro de protón en cloroformo deuterado del producto de reacción.

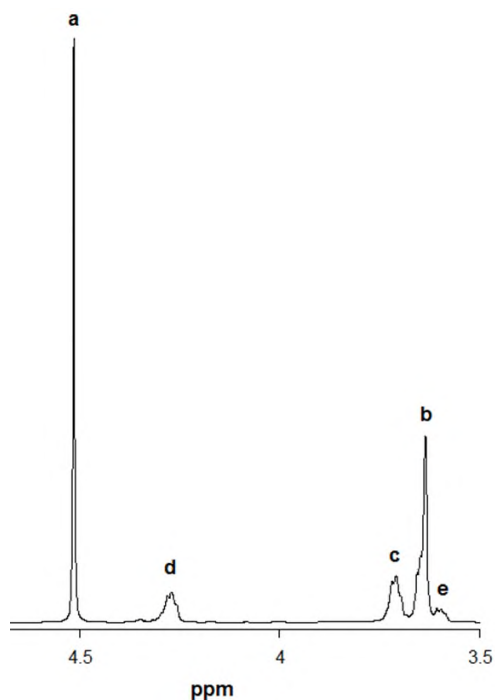


Figura 36. Espectro de RMN ¹H en CDCl₃ del producto de la reacción del carbonato de etileno(EC) con KOH.

En los desplazamientos químicos se observa un singlete a 4.52 ppm debido al carbonato de etileno sin reaccionar (**a**); a 4.27 (**d**) y a 3.71 ppm (**c**) aparecen dos pseudo-tripletes debidos a los metilenos de las unidades de etilen carbonato; y a 3.64 ppm aparece un multiplete debido a los metilenos de las unidades de etilenglicol (**b**), estas asignaciones coinciden con lo reportado en la literatura [56-58]. Además, hay un pseudo-triplete a 3.60 ppm (**e**), no mencionado en la bibliografía, el cual se asignó a los metilenos unidos a los grupos hidroxilo terminales (ver la Figura 37).

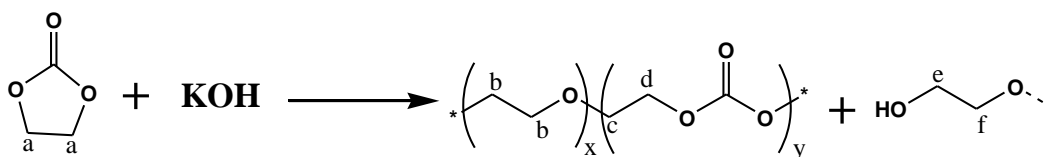


Figura 37. Asignación de las señales del espectro de la figura 34.

Para comprobar que la señal **e** si corresponde a esos grupos terminales, se realizó la derivatización in situ en el tubo de RMN del producto de la reacción con anhídrido trifluoroacético, de modo que la reacción de esterificación desplazó los protones de los grupos metileno unidos a hidroxilos a campos bajos como se observa en la Figura 38.

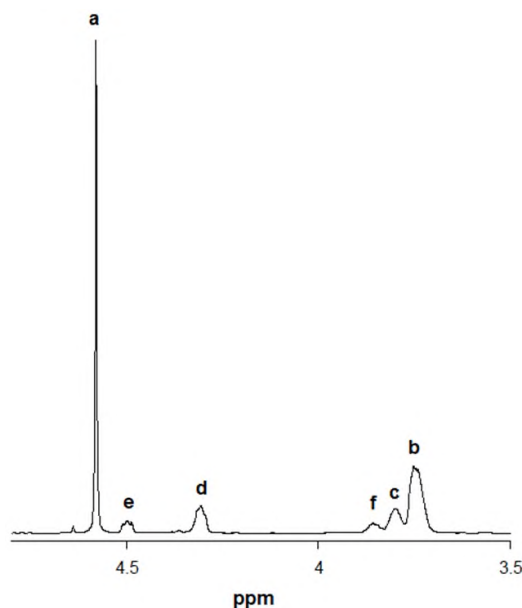


Figura 38. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 del producto de la reacción del carbonato de etileno (EC) con KOH derivatizado con anhídrido trifluoroacético.

Como se observa en el espectro derivatizado, los protones **e** se desplazaron a campos bajos, confirmando que pertenecen a metilenos unidos a grupos hidroxilo. Además, la derivatización permite identificar los protones **f**. También es posible observar que las integrales de las de las señales **c** y **d** son iguales, así como las de las señales **e** y **f**.

Del estudio de los espectros de protón sin derivatizar y derivatizado, se pueden sacar una serie de conclusiones sobre la estructura de los productos que se forman en la reacción. Si se compara el espectro de la Figura 38 con el de un poli(etilenglicol carbonato) lineal [58] se puede concluir que en el producto de reacción no existen especies donde los metilenos del etilenglicol se encuentren unidos a grupos carbonato en ambos extremos, ya que la señal de estos metilenos aparecería a aproximadamente 4.45 ppm como se observa en la Figura 39 y no hay ninguna señal a ese desplazamiento en el espectro del producto de reacción.

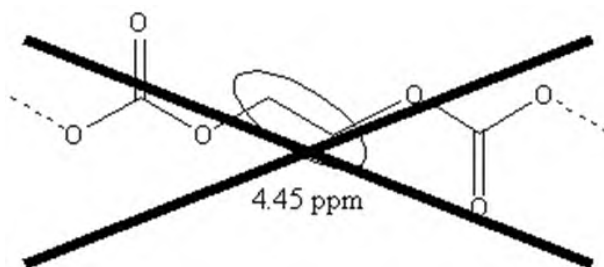


Figura 39. Localización de metilenos de etilen glicol unidos a carbonatos.

El desplazamiento de la señal **e** a 4.50 ppm y la señal **f** a 3.86 ppm en el espectro derivatizado de la Figura 38 coincide bien con la señal terminal de dietilenglicol, por lo que se concluye que los grupos terminales de los productos son unidades de etilenglicol unidas a un grupo éter: (HO-CH₂-CH₂-O-CH₂-).

Por medio de la integración de las señales **a**, **b**, **c**, **d**, **e**, **f**, se puede calcular el grado de conversión de la reacción mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{Área (b+c+d+e+f)}}{\text{Área (a+b+c+d+e+f)}} \cdot 100 \quad (13)$$

El resultado es de un 66.7% empleando el espectro sin derivatizar y de un 66.4% empleando el espectro derivatizado.

De las integrales de las señales de las unidades de carbonato de etileno y de las señales pertenecientes a las unidades de óxido de etileno, se calculó la proporción en moles de ambas unidades. En la Figura 40 se representan cadenas de poli(etilenéter-etilen carbonato) en las que va aumentando la proporción de etilén éter u óxido de etileno (EO) respecto a la proporción de carbonato de etileno EO/EC desde 1/1 a 4/1 sin que se tengan en cuenta los grupos finales.

De acuerdo al espectro del producto no hay dos unidades de carbonato consecutivas y todas las unidades de carbonato tienen un grupo éter anterior y posterior, lo que implica que la unidad repetitiva mínima sería la 1/1 (-EO₁-EC₁-).

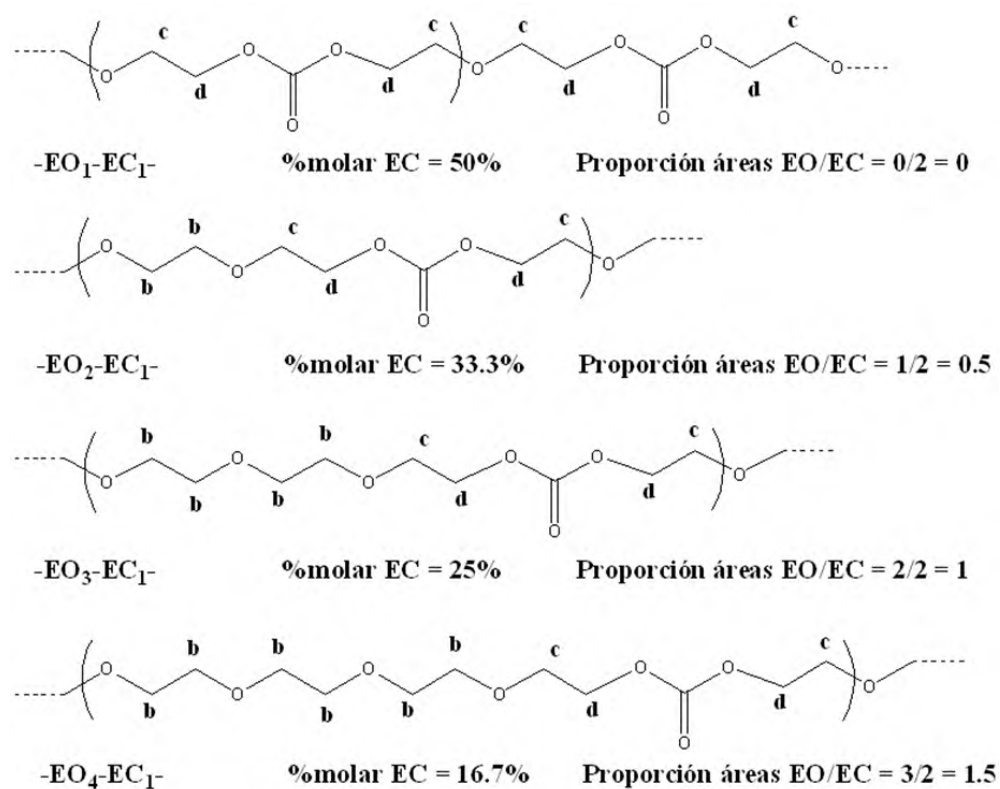


Figura 40. Cadenas de poli (etilenéter-etilen carbonato).

Para la relación -EO₁-EC₁- todos los protones serían del tipo **c** y **d**, ya que todas las unidades de óxido de etileno estarían unidas en un extremo a un grupo carbonato. Para esta relación, la proporción molar de unidades de carbonato de etileno(EC) sería del 50%, y la proporción de área EO/EC, definida según la ecuación que sigue, sería 0.

$$\text{Proporción EO/EC} = \frac{\text{Área (b+c+d+e+f)} - 2 \cdot \text{Área (d)}}{2 \cdot \text{Área (d)}} \quad (14)$$

Al incrementarse la proporción de unidades de EO, disminuye la proporción molar de unidades de EC y la proporción de áreas EO/EC.

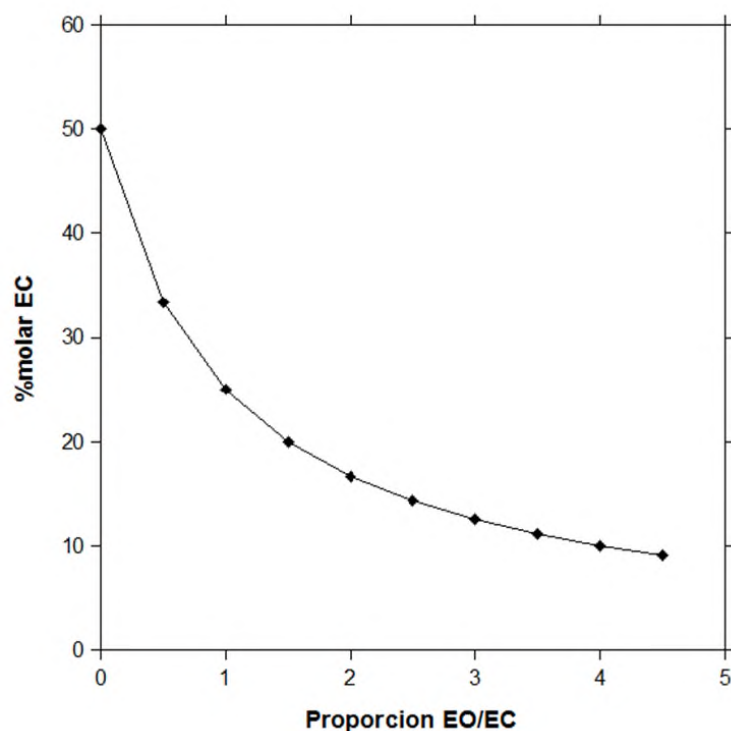


Figura 41. Relación entre la Proporción EO/EC y el %molar de EC en la cadena del oligómero de etiléneter-etilen carbonato.

En la Figura 41 se puede ver la relación entre la proporción EO/EC y la proporción molar de unidades de carbonato de etileno (%molar EC) hasta una proporción EO/EC de 4.5 que es la que se obtienen para una unidad repetitivo EO₁₀-EC₁. La ecuación que las relaciona es la siguiente:

$$\%molar EC = \frac{1}{2 \cdot \text{Proporción}_{\frac{EO}{EC}} + 2} \cdot 100 \quad (15)$$

La proporción molar de EC se puede calcular directamente de las áreas del espectro de protón mediante esta ecuación [58]:

$$\%molar\ EC = \frac{A(d) \text{ ó } A(c)}{A(b+c+d+e+f)} \cdot 100 \quad (16)$$

Para el producto de la reacción en este trabajo, se calcula un valor de %molar EC de 17.0 empleando el espectro sin derivatizar y de 16.5% empleando el espectro derivatizado.

A partir de la señal **e** del espectro de la Figura 38, y considerando que esa señal es la única relacionada con los grupos terminales hidroxilo, que todas las especies son dihidroxiladas y teniendo en cuenta la proporción molar de EC calculada anteriormente, se puede determinar a masa molar promedio en número de los compuestos que se obtienen de la reacción de EC y KOH, que resulta ser de 1461 g/mol, equivalente a una estructura promedio HO-EO_{21.5}-EC_{4.7}-OH.

El espectro de carbono del producto de reacción, Figura 42, es consistente con la estructura de las especies propuestas.

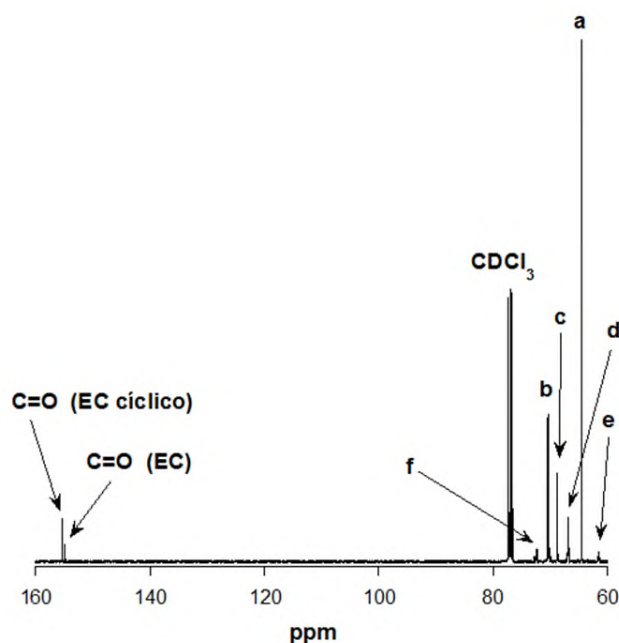


Figura 42. Espectro de RMN ¹³C en CDCl₃ del producto de la reacción del carbonato de etileno(EC) con KOH.

Además de los picos a 155.36 y 64.53 ppm, relacionados con el carbonato de etilenocíclico sin reaccionar, aparecen picos a 155.03 ppm y 154.99 ppm relacionados con los carbonos carbonílicos de los grupos carbonato de los oligómeros, picos a 70.51 ppm y 70.46 ppm relacionados con los metilenos **b** de

las unidades de EO, picos a 68.77 ppm y 66.95 ppm relacionados con los metilenos **c** y **d** respectivamente de las unidades de EC, y varios picos alrededor de 72.4 ppm y de 61.5 ppm relacionados con los metilenos **f** y **e** respectivamente de las unidades de EO terminales. Estas asignaciones coinciden con las encontradas en la bibliografía [56-58].

7.3.1.2 Análisis por espectrometría de masas

Con el espectro de masas (ESI) que se presenta en la Figura 43 se puede corroborar la obtención de polímeros unidos por enlaces éter. La diferencia entre los picos es de 44 g/mol, que equivale a una unidad repetitiva de EO, con lo que en principio podría pensarse que son especies en las que va aumentando el contenido de EO pero la unidad repetitiva de EC tiene justo el doble de peso molecular, 88 g/mol, que es la separación entre picos alternantes. Sin embargo cuando hay emisiones de dióxido de carbono (CO_2), la unidad repetitiva del polímero también disminuye su peso a la mitad [57].

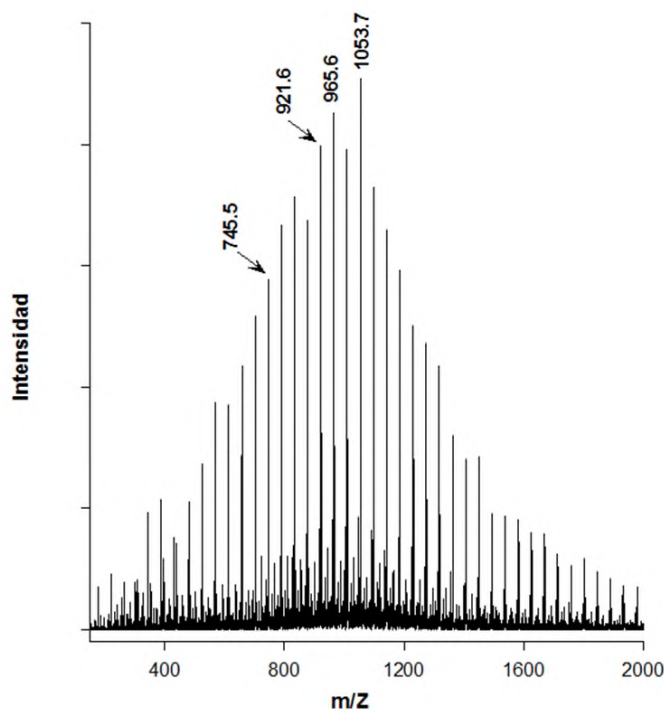
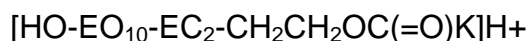
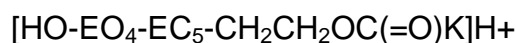
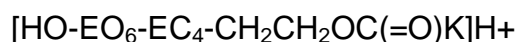
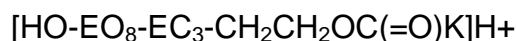
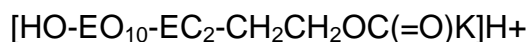


Figura 43. Espectro de masas por ESI del producto de la reacción del carbonato de etileno(EC) con KOH.

Las masas moleculares del espectro coinciden con especies con un grupo terminal hidroxilo y el otro grupo terminal $-\text{OC}(=\text{O})\text{K}$. Por ejemplo, la especie con $m/Z = 745.5$ coincide con la estructura siguiente a la cual se ha calculado un $m/Z = 745.8$:



Los picos no pueden asignarse a una sola especie, de modo que el pico a $m/Z = 745.5$ puede asignarse a las siguientes estructuras:



La distribución de especies muestra una amplia polidispersidad, e incluso, aparentemente, hay especies con m/Z superior a 2000, que es el límite del detector. También resulta aparente que el peso molecular promedio de la distribución es menor que el del valor calculado por RMN (1461 g/mol), lo que se debe probablemente a que, además de que las especies con $m/Z > 2000$ no han podido detectarse, las especies de mayor m/Z se ionizaron aún menos que las de menor m/Z lo que lleva a una discriminación de especies por parte de la técnica, que subestima la cantidad de especies a medida que aumentan su m/Z .

7.4 Reacción del BHET con carbonato de etileno(EC)

Previamente a la degradación del PET, y con el objeto de facilitar la interpretación de su mecanismo y la identificación de las especies formadas durante su degradación con EC y KOH, se estudió la reacción del BHET con EC sin KOH y en presencia de KOH.

Primeramente se realizó la reacción de BHET con EC en un matraz de 25 mL de fondo redondo al que se añadieron 5.99364 g (0.02358 moles) de BHET y 13.64812 g (0.11957 moles) de EC. La mezcla de reactivos se metió en una estufa

a 70 °C hasta que se fundió el EC, y una vez fundido se puso a reaccionar en un baño a 130 °C con agitación magnética. Se dejó reaccionar durante 23 horas, contando el tiempo de reacción a partir del momento en el que todo el BHET había fundido dando una mezcla fundida homogénea. Se tomaron muestras para su análisis por RMN a los tiempos: 0, 15min, 45min, 2h, 3.5h, 5h, 8.5h y 23h. A los 45min la reacción adquirió una ligera tonalidad beige; a las 5h la mezcla de reacción estaba turbia y blanquecina, como si hubiese aparecido un precipitado en la masa reaccionante; a las 8h la mezcla de reacción estaba colapsada por la aparición de una gran cantidad de material precipitado de color blanco y ya no había agitación; a las 23h se dejó enfriar la masa sólida, se añadió etanol, se filtró con un embudo cónico el sólido, se lavó con abundante etanol y finalmente se secó a vacío para obtener un sólido blanco.

7.4.1 Análisis por RMN ^1H

En análisis de las muestras de mezcla reaccionante a distintos tiempos se realizaron en DMSO deuterado, debido a la poca solubilidad de las muestras en cloroformo. En la Figura 44 se presenta el espectro del BHET en DMSO deuterado con la identificación de las especies. Como ya se observó en el espectro en cloroformo deuterado (Figura 45), se trata de una mezcla de (1) BHET (HO-EO-T-EO-OH), (2) unidades de BHET unido a EG por un extremo (HO-EO-T-EO-T-EO-OH) y (3) unidades de dímero de BHET (HO-EO-T-DEG-OH), pero además se detectan restos de etilenglicol libre (señal a 3.39 ppm para los CH_2 y señal a 4.44 ppm para los OH) que no se habían detectado en el espectro en cloroformo deuterado al estar solapada la señal de los metilenos del EG con la señal de los OH de todas las especies (singlete en Figura 45).

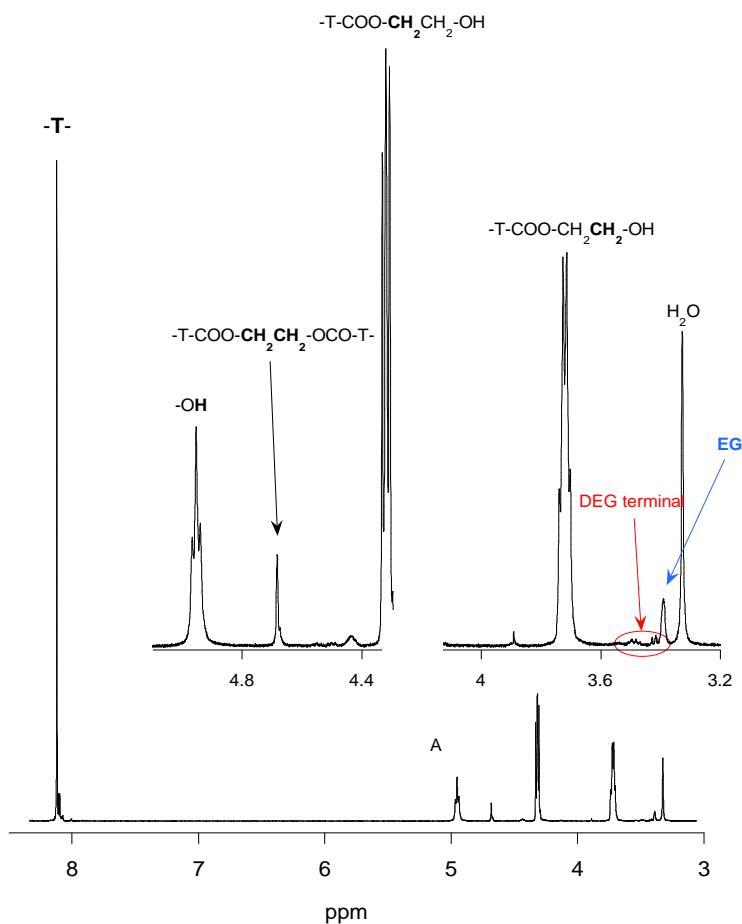


Figura 44. Espectro de protón del BHET en DMSO deuterado.

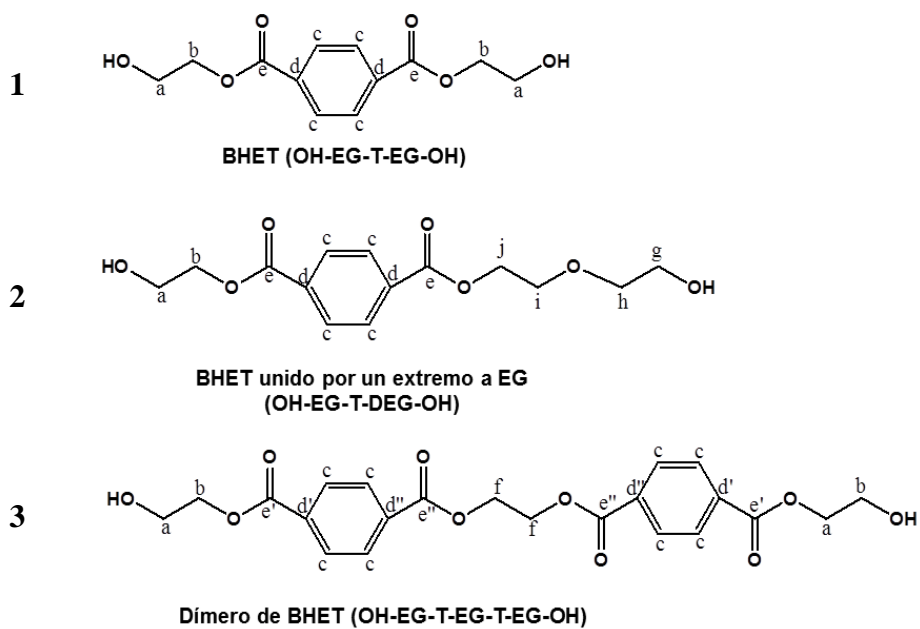


Figura 45. Estructura de las especies presentes en el Bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET).

A partir del valor de las integrales de las señales se calculó que hay un 5.9% en moles de EG (correspondiente a aproximadamente un 1.4% en peso sobre el total del material) y un 94.1% en moles de unidades EO unidas a tereftálico, despreciando las unidades de DEG por ser muy pequeñas las señales en el espectro, se calcula que las unidades de tereftalato están repartidas en un 93.2% en moles de BHET y un 6.8% en moles de HO-EO-T-EO-T-EO-OH.

En la Figura 46 se presenta el espectro para la mezcla BHET+EC a tiempo 0, es decir, una vez que todo el BHET se ha fundido y disuelto en el EC.

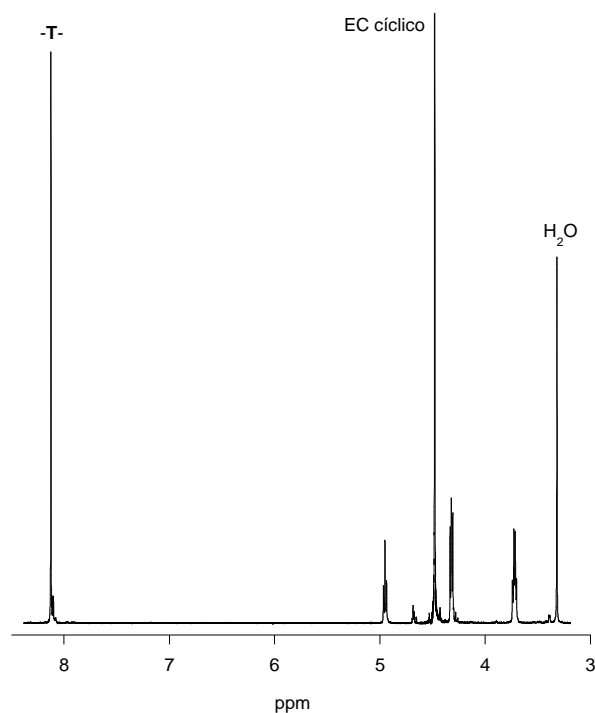


Figura 46. Espectro de ^1H para la mezcla BHET+EC a tiempo 0.

Como se puede observar, se encuentran las mismas señales que en la Figura 44 y en las mismas proporciones, más la señal a 4.48 ppm correspondiente al EC cíclico. En la Figura 47 se presenta una ampliación de la zona 5.1-3.2 ppm, donde se identifican las señales correspondientes a las diferentes especies. La relación entre la señal del EC y la de los protones aromáticos de tereftalato nos da una proporción de 6.2, muy similar al valor de 7.19 de la alimentación. Por tanto, todavía no ha ocurrido ninguna reacción cuando se ha disuelto el BHET en el EC a 130 °C.

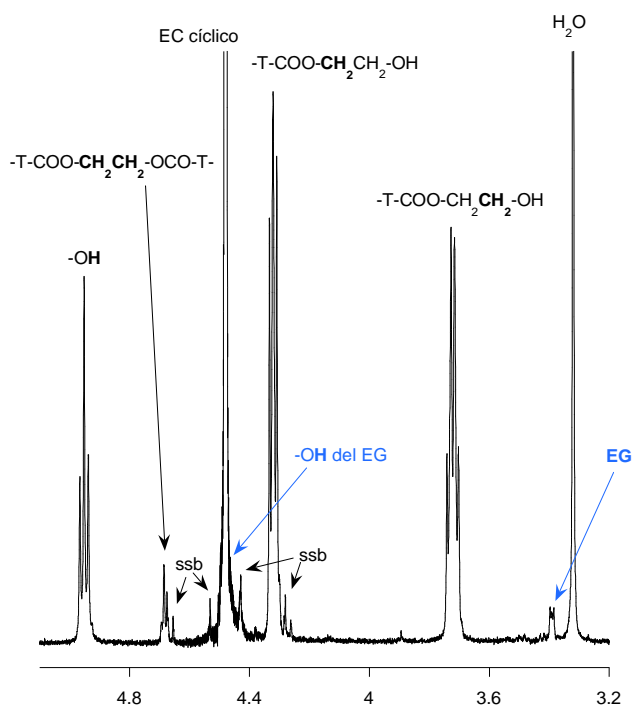


Figura 47. Ampliación de la zona 5.1-3.2 ppm del espectro de protón de la reacción BHET+EC en tiempo 0 ssb = spinning side bands.

Al término de 15 minutos de reacción la muestra no presenta ningún cambio interesante. Sin embargo, cuando pasaron 45 minutos la muestra presenta mayores cambios los cuales se confirman en el espectro de RMN ^1H de la Figura 48, donde se observa que en la parte de aromáticos, aparecen nuevas señales, al tiempo que aumenta la proporción de la señal a 4.68 ppm, relacionada con las unidades de EO entre dos unidades de tereftalato, que ahora presenta varios picos en lugar del único pico de las especies de HO-EO-T-EO-T-EO-OH que había antes de la reacción. También ha aumentado la proporción de la señal del EG libre a 3.39 ppm. Por tanto, resulta claro que se ha producido condensación de unidades de BHET dando especies más largas con eliminación de moléculas de EG libre.

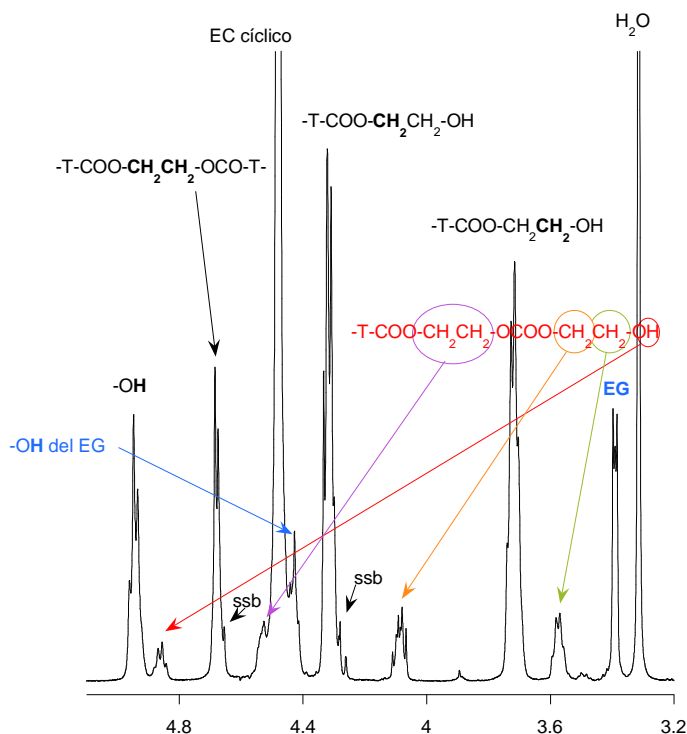


Figura 48. Espectro de protón de la reacción BHET+EC a los 45 minutos ampliado en la zona de 5.1-3.2 ppm. ssb = spinning side bands.

Si se calcula el incremento de la señal a 4.68 ppm y el incremento de la señal del EG libre, parece haber un ligero exceso de EG libre respecto a la condensación de unidades de BHET (por cada molécula de EO entre dos tereftalatos – señal a 4.48 ppm – que se forma, se tiene que eliminar una molécula de EG libre – señal a 3.39 ppm).

Además de las señales relacionadas con BHET y la señal del EC cíclico a 4.48 ppm (cuya relación con la señal de aromáticos es de aproximadamente 6.6, de nuevo cerca del valor 7.19 de la alimentación), aparecen tres señales a aproximadamente 4.86, 4.09 y 3.58 ppm, con una relación de integrales entre ellas de aproximadamente 1:2:2. Los desplazamientos y las integrales son consistentes con la estructura de un etilencarbonato acabado en hidroxilo: $-\text{OCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$. Con esta estructura, puede haber dos posibilidades:

- ❖ Qué esté unido a una unidad de etilenglicol de tereftalato, $-\text{T}-\text{EO}-\text{OCOO}-\text{EO}-\text{OH}$, con lo que procedería de la apertura de EC cíclico por el hidroxilo terminal del BHET

- ❖ Qué esté unido a una molécula de EG, HO-EO-OCOO-EO-OH, con lo que provendría de la reacción de la apertura de EC cíclico por EG libre o de la trans-esterificación de la especie del punto anterior.

Se puede demostrar que sea cual sea la cantidad de especies de BHET y de especies condensadas de cualquier longitud, la suma de la integral del metileno terminal $-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ correspondientes a la señal a 3.72 ppm y de la integral de los metilenos entre dos grupos éster $-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-$ para la señal a 4.68 ppm, tiene que ser igual a la integral de los protones aromáticos. Si las unidades de carbonato fueran del tipo HO-EO-OCOO-EO-OH la relación antes mencionada sería 1, pero si las unidades de carbonato fueran del tipo -T-EO-OCOO-EO-OH entonces para que esa relación fuese 1 tendríamos que tener en cuenta estos metilenos -T-EO-OCOO-CH₂CH₂-OH de la señal a 3.58 ppm en la suma de grupos terminales. Si realizamos las integrales de los aromáticos y la de 4.68 ppm + 3.72 ppm, la relación es 1:0.92, mientras que si añadimos la integral de la señal a 3.58 ppm a la suma, la relación es 1:0.98, lo que parece indicar que tenemos especies de carbonato unidas a las cadenas de tereftalato. Si se trata de esas especies, faltarían las señales de los metilenos entre el grupo éster y el carbonato, -T-COO-CH₂CH₂-OCOO-, que debería salir a un desplazamiento en 4.45 ppm, similar a la especie entre 2 grupos carbonato y por tanto en la zona donde sale la señal del EC cíclico. Basándose en esta suposición, se asigna la señal a 4.53 ppm, sumergida en la señal intensa del EC cíclico, a estos metilenos. Además de esas unidades encontradas en el espectro, podrían haberse formado en más cantidad y haberse descompuesto con descarboxilación dejando de nuevo una unidad terminal de etilenglicol y una molécula de EG libre, lo que explicaría el ligero exceso de EG libre respecto al esperado si proviniese solo de la condensación del BHET. De las integrales de las señales se calcula el porcentaje en moles que hay de EO unido a grupos éster (anillos de tereftalato), EO libre, y unido a grupos carbonato (a su vez unido a cadena de poliéster), que resulta ser de 6.99:1.17:1 respectivamente, y el porcentaje en peso de EG libre y de especies condensadas, 6.3 y 93.7% respectivamente. De las especies condensadas, una gran cantidad es BHET como se deduce del pico relacionado con BHET en la zona de aromáticos a 8.12 ppm.

A las 2 horas de reacción, la condensación ha avanzado, en la Figura 49 se observa el aumento de la señal a 4.68 ppm y de la cantidad de EG libre, que ahora es un 8.4% en peso respecto al total de especies.

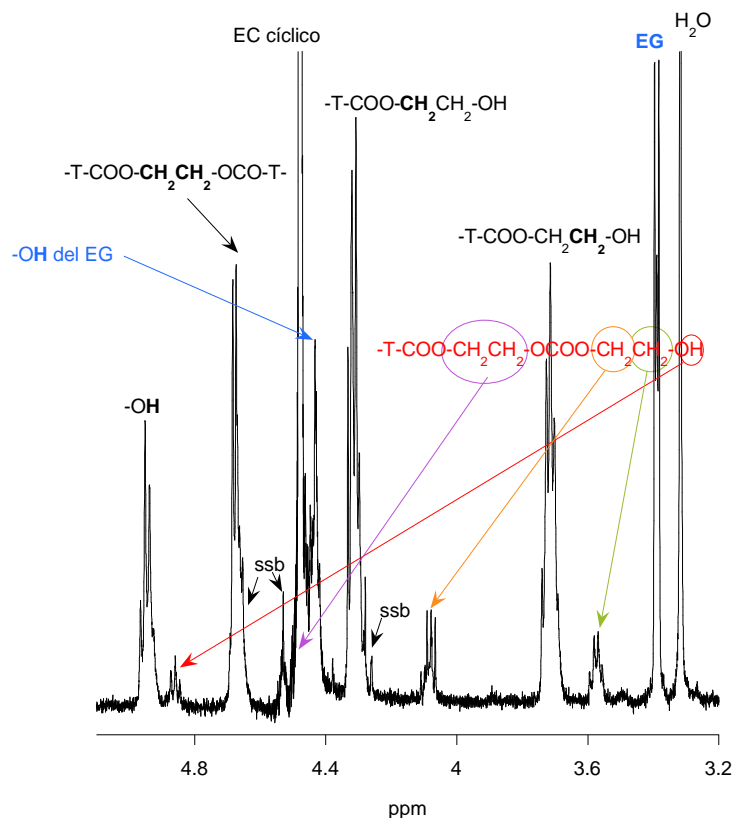


Figura 49. Espectro de protón de la reacción BHET+EC a las 2 horas ampliado en la zona de 5.1-3.2 ppm. ssb = spinning side bands.

Al mismo tiempo ha disminuido apreciablemente la cantidad de unidades de EC reaccionado, que por la relación de integrales parece estar unido a las cadenas de poliéster, como ya se indicó para la muestra tomada a los 45 minutos.

Los espectros de RMN ^1H de los productos de reacción de los tiempos de 3.5 y 5 horas, presenta las mismas señales que la muestra con 2 horas, salvo para las bandas en 4.08 y 3.58 ppm correspondientes a las especies de etilencarbonato reaccionado van disminuyendo progresivamente. También aparecen unas señales pequeñas que van aumentando su intensidad (aunque siguen siendo pequeñas) a 3.50 y 3.41 ppm que, por comparación con espectros de DEG y PEG400 en DMSO pueden atribuirse, la primera a unidades de EO interiores de una cadena de polietilenglicol (trietilenglicol o mayor) y a los metilenos unidos a un grupo hidroxilo terminal, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, y la segunda a los metilenos

contiguos al metileno unido al hidroxilo, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$. Estas unidades de EO unido a un éter resultaron de la descarboxilación de las unidades con grupos carbonato, como ya se mencionó en la reacción de EC+KOH.

Después de 8.5 horas de reacción, el producto de reacción ha solidificado formando una pasta, y en el espectro mostrado en la Figura 50 se confirman los cambios producidos.

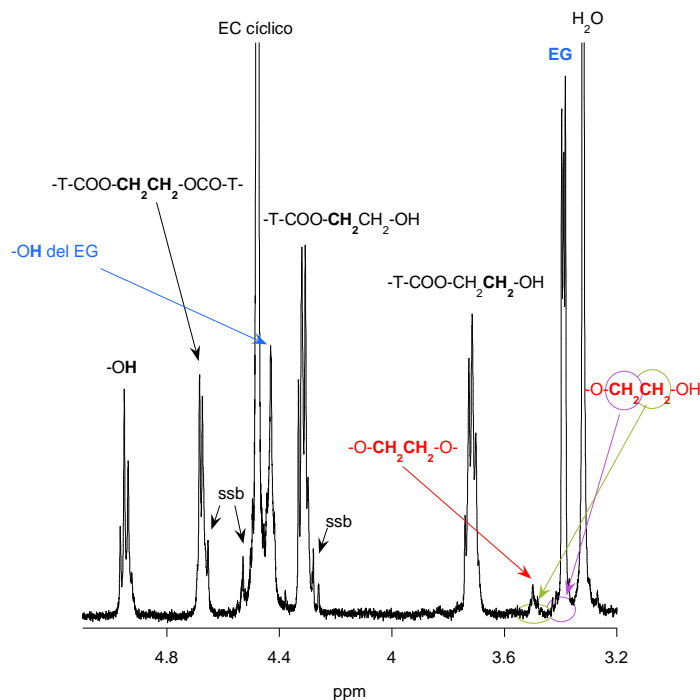


Figura 50. Espectro de protón de la reacción BHET+EC a las 8.5 horas ampliado en la zona de 5.1-3.2 ppm. ssb = spinning side bands.

Las señales debidas a unidades terminales de etilencarbonato unido a cadenas de poliéster han desaparecido completamente, y han aumentado las señales a 3.50 y 3.41 ppm debidas a cadenas de poliéter. También aparecen unas pequeñas señales anchas entre 3.75 y 3.9 ppm que ya se habían observado en el espectro de 5 horas de reacción. En cambio, la proporción de la señal a 4.68 correspondiente a EO entre dos tereftalatos respecto a la señal de EO terminales ha disminuido ligeramente, como si la condensación de BHET hubiese retrocedido, sin embargo la formación de una pasta sólida indica que la reacción ha seguido avanzando.

Finalmente, en el espectro de 23 horas de reacción que se muestra en la Figura 51, se observa la misma tendencia marcada por todas las muestras,

excepto la de 8.5 horas. La señal de los metilenos entre dos grupos éster en 4.68 ppm respecto a la señal de los metilenos terminales unidos a $-OH$ en 3.72 ppm ha aumentado, por lo que los oligómeros de poliéster han seguido condensando en cadenas más largas. En la zona de aromáticos, también ha habido cambios significativos debido al aumento de las especies de oligoéster de mayor peso molecular. También han aumentado las señales de poliéter a 3.50 y 3.41 ppm, aunque siguen resultando pequeñas, lo mismo que las señales desconocidas a 3.75 y 3.90 ppm.

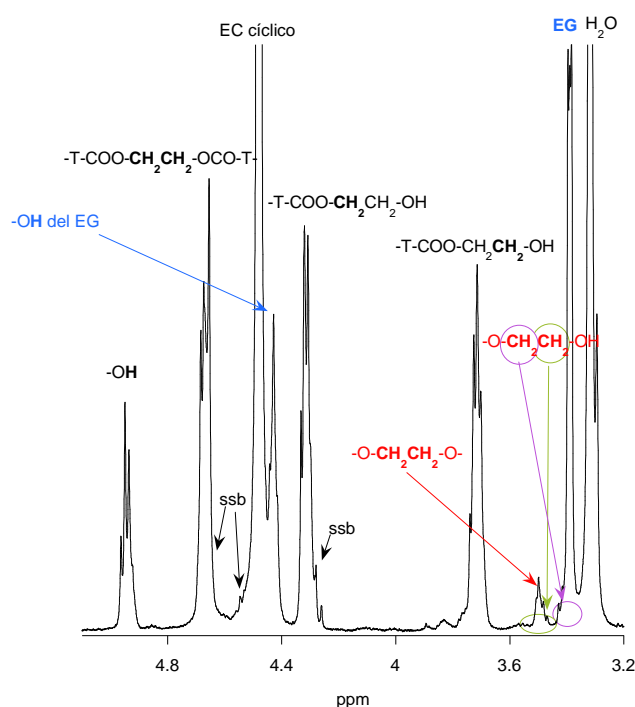


Figura 51. Espectro de protón de la reacción BHET+EC a las 23 horas ampliado en la zona de 5.1-3.2 ppm. ssb = spinning side bands.

Para un mejor análisis de la muestra a las 23 horas se realizó un lavado con etanol y se filtró. En el espectro de RMN 1H de la Figura 52 se observa que han desaparecido en gran parte el EG libre y el EC cíclico, como era de esperar, pero además ha aumentado la señal a 4.68 ppm respecto a la señal a 3.72 ppm de los grupos terminales, con lo que con el lavado se perdieron unidades cortas de oligoéster (BHET entre ellas), lo que se refleja en los cambios que se producen también en la zona de aromáticos tras el lavado. También siguen presentes, aunque disminuidas, las señales relacionadas con cadenas de poliéter.

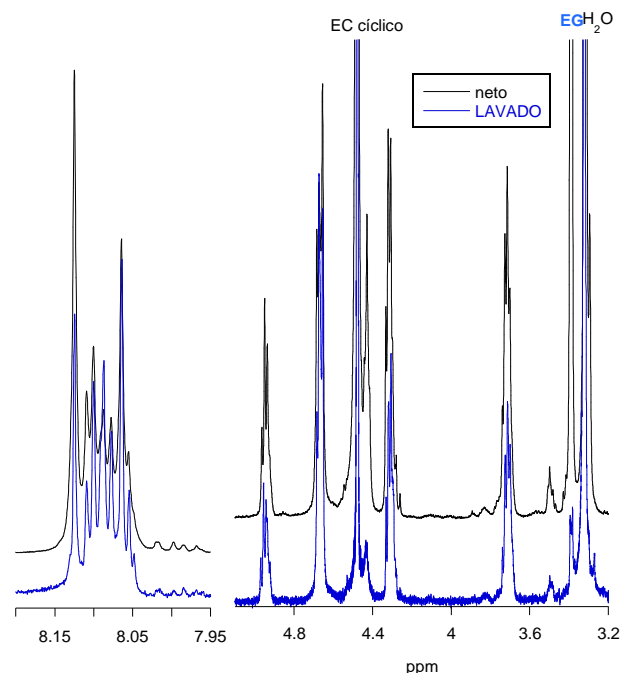


Figura 52. Espectro de protón de la reacción BHET+EC a las 23 horas antes y después de lavar con etanol.

Los resultados del estudio de la cinética por RMN entre el BHET y el EC se pueden resumir diciendo que la reacción principal que se produce es, una condensación continuada de las unidades de BHET en oligómeros de poliéster de mayor longitud hasta que llegan a ser insolubles en el medio de reacción, que es el EC cíclico, con la producción de EG libre como producto secundario de la condensación. El carbonato de etilencíclico reacciona escasamente en las condiciones de reacción, detectándose a los 45 minutos una pequeña cantidad de unidades de etilencarbonato que por las relaciones de las integrales parecen estar unidas a las cadenas de poliéster, que va disminuyendo progresivamente hasta desaparecer completamente a las 8.5 horas, al tiempo que aparecen cadenas de poliéster (PEO) también en muy pequeña cantidad, probablemente por descarboxilación de cadenas de carbonato, sin que se pueda saber a partir de los espectros si las cadenas de poliéster están o no unidas a las cadenas de oligoéster. En las Figuras 53 y 54 se representan los espectros al inicio y al final de la reacción en la zona de aromáticos y en la zona 5.1-3.2 ppm para mostrar los cambios producidos.

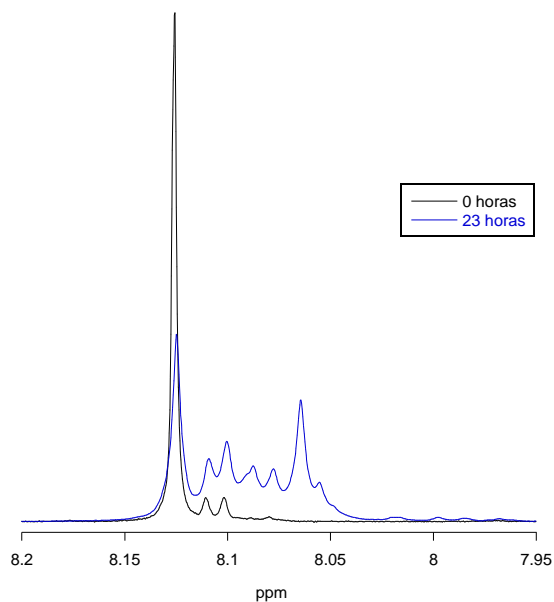


Figura 53. Espectro de protón de la reacción BHET+EC al inicio y al final de la reacción en la zona de aromáticos.

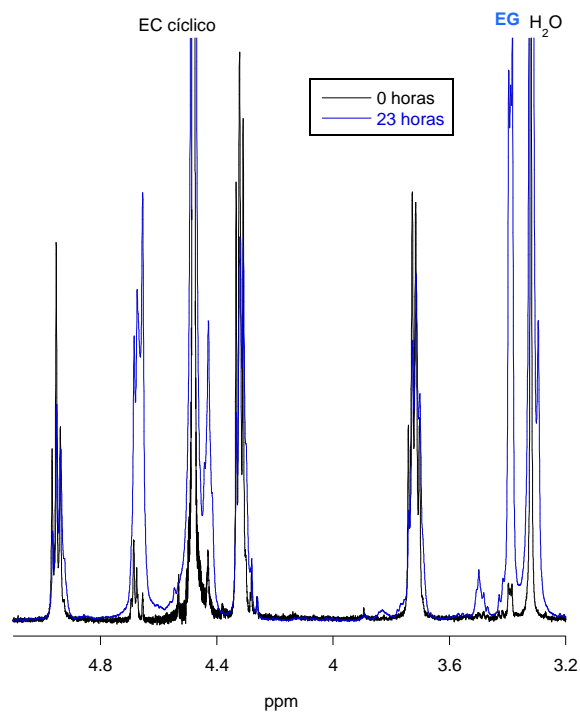


Figura 54. Espectro de protón de la reacción BHET+EC al inicio y al final de la reacción en la zona 5.1-3.2 ppm.

7.5 Reacción del BHET con etilencarbonato (EC) y KOH

Se realizó la reacción de BHET con EC y KOH en un matraz de 25 mL de fondo redondo al que se añadieron 6.0081 g de BHET (0.0236 mol), 12.0213 g de EC

(0.1365 mol) y 0.20089 g de KOH (0.0005 mol). La mezcla de reactivos se puso a reaccionar en un baño a 130 °C con agitación magnética. Se dejó reaccionar durante 24 horas, contando el tiempo de reacción a partir del momento en el que todo el BHET había fundido dando una mezcla fundida homogénea. Se tomaron muestras para su análisis por RMN a los tiempos: 0, 1h, 3h, 5h, 7h y 24h.

7.5.1 Análisis por ^1H RMN

Como para la reacción de BHET+EC, el inicio del tiempo de la cinética se tomó cuando todo el BHET se encontró disuelto en el medio de reacción. El espectro para tiempo 0 se puede ver en la Figura 55.

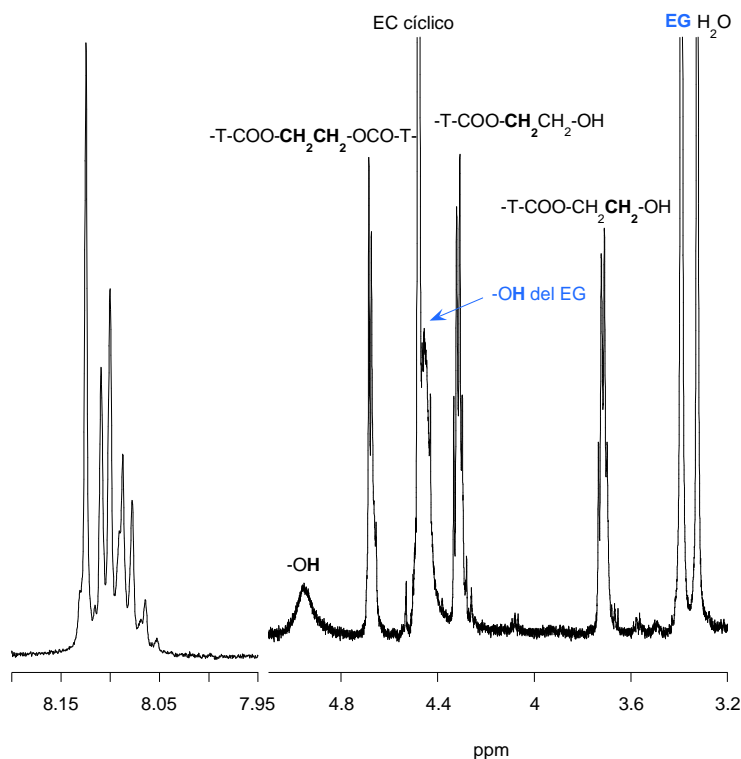


Figura 55. Espectro de protón de la reacción BHET+EC+KOH al inicio de la reacción.

Donde se identifican señales debidas al BHET pero con un valor de la integral a 4.68 ppm muy superior al del BHET inicial, lo que indica que ya ha habido un avance sustancial en la condensación de las unidades de BHET, confirmado por la señal de aromáticos. También se encuentra la señal del EG libre, pero el valor de su integral es un 300% mayor del esperado si todo el EG

proviniese de la reacción de condensación de las unidades de BHET, lo que indica que en las condiciones de reacción, con KOH en el medio, una parte significativa del EC cíclico se ha abierto y descarboxilado generando EG. También se encuentran unas señales muy pequeñas a 4.08 y 3.57 ppm que, como se explicó para la reacción BHET+EC se asignan a etilencarbonato unido a cadenas de poliéster.

Después de 1 hora de reacción se obtuvo el espectro mostrado en la Figura 56 y se observa que la señal a 4.68 ppm ha disminuido aproximadamente un 16%, luego de la condensación inicial de las moléculas de BHET se produce una hidrólisis para dar cadenas más cortas. La señal del EG ha aumentado significativamente porque sigue llevándose a cabo la apertura y descarboxilación de EC cíclico.

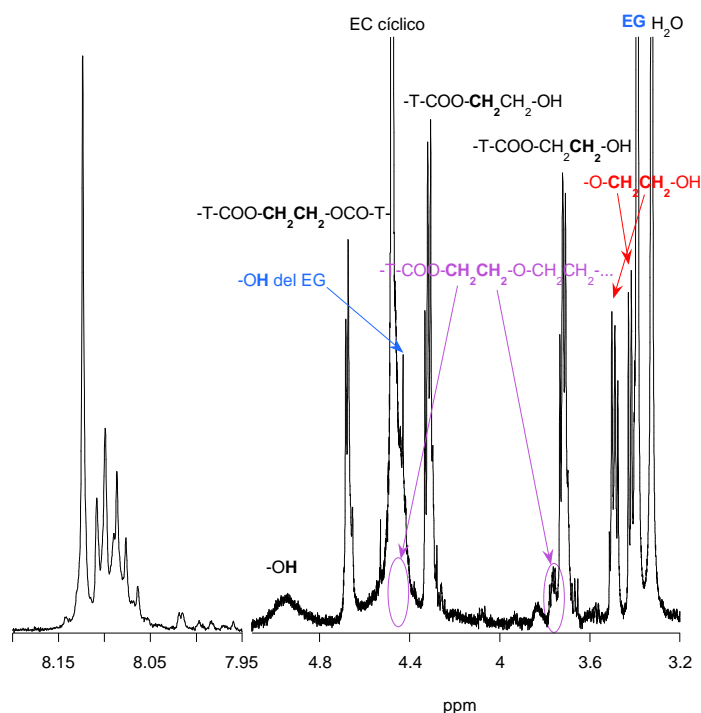


Figura 56. Espectro de protón de la reacción BHET+EC+KOH tras 1 hora de reacción.

Aparecen dos señales en forma de tripletes a 3.49 y 3.42 ppm, que se asignan al DEG, que puede provenir de la apertura de anillo del EC cíclico por EG seguido de descarboxilación. Finalmente aparecen un par de señales pequeñas, un triplete a 3.77 ppm y otra escondida dentro de la señal de EC cíclico + OH del EG a 4.48 ppm. Esas señales se atribuyen a moléculas de DEG entre dos grupos éster.

En el espectro que corresponde a 3 horas de reacción de la Figura 57, disminuye la señal a 4.68 ppm luego sigue la hidrólisis del BHET condensado para dar cadenas más cortas y aumenta la señal de EG libre que continúa formándose a partir del EC cíclico. Las señales de DEG a 3.50 y 3.42 aumentan y superan en intensidad a la señal de EO terminal de BHET, y aparece un pico a 3.51 ppm que se asignan a cadenas de EO dentro de una cadena de PEO. Las señales a 4.08 y 3.57 ppm atribuidas a etilencarbonato unido a cadenas de poliéster ha aumentado claramente, lo mismo que las señales a 3.77 ppm y a 4.43 ppm que se asignaron a DEG entre dos grupos éster. También aparecen dos pseudotripletos a 4.18 y 3.61 ppm que se asignan a unidades de EO unidas por un grupo carbonato, $-O-EO-OCOO-EO-O-$ que pueden o no tener un grupo hidroxilo en uno de los extremos.

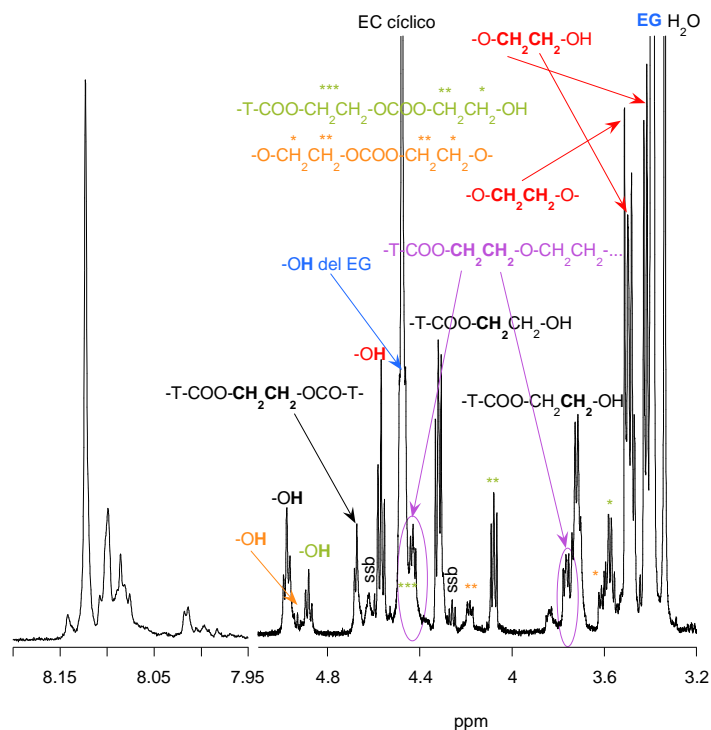


Figura 57. Espectro de protón de la reacción BHET+EC+KOH tras 3 horas de reacción.

Transcurridas 5 horas de reacción, se obtuvo el espectro de la Figura 58, donde la señal de BHET condensado a 4.68 ppm y la señal de EG libre ha disminuido. Las señales del DEG y del PEO han aumentado, lo mismo que las señales a 4.43 y 3.77 ppm de DEG esterificado en sus extremos. Las señales a

4.18 y 3.61 ppm siguen aproximadamente en la misma proporción y han desaparecido las señales de 4.08 y 3.57 ppm de etilencarbonato unido a cadenas de poliéster. Por tanto, como pasaba con la reacción de EC+KOH se generan especies cortas de poliéter (PEO) unidas o no a los anillos de tereftalato por apertura y descarboxilación del EC cíclico.

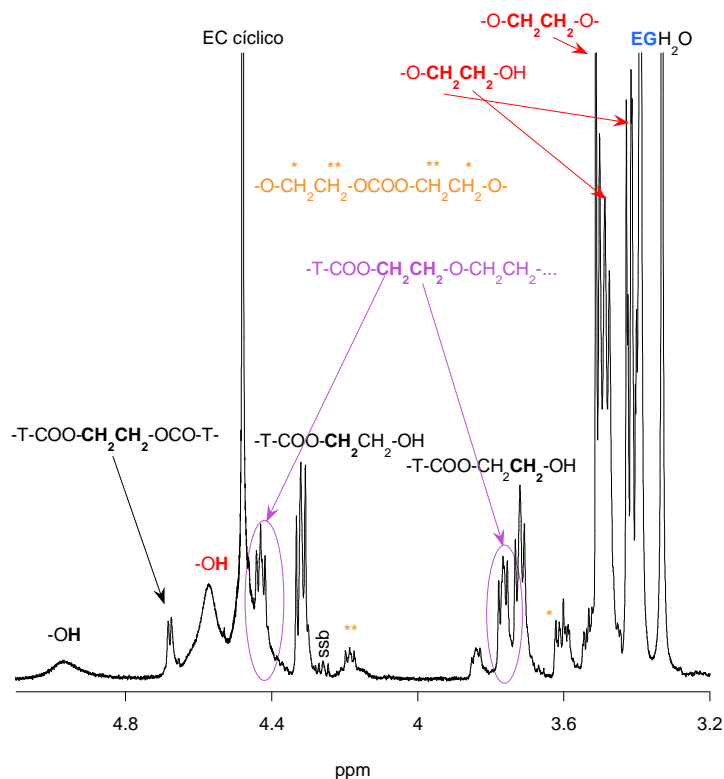


Figura 58. Espectro de protón de la reacción BHET+EC+KOH tras 5 horas de reacción.

Después de las 7 horas de reacción los espectros presentan las mismas señales que en el espectro de 5 horas de reacción, solamente aumentando la proporción de especies relacionadas con poliéter y ha disminuido la proporción de EG libre, que sigue reaccionando. Por tanto sigue avanzando la formación de especies de poliéter.

En el espectro de la Figura 59 se muestra el espectro de 24 horas de reacción, donde dominan las especies de poliéter, habiendo desaparecido la señal del EG libre y la del BHET condensado y casi completamente la del EC cíclico. Por tanto, tras 24 horas de reacción, tenemos anillos de tereftalato esterificado con cadenas de PEO de distinta longitud (desde DEG).

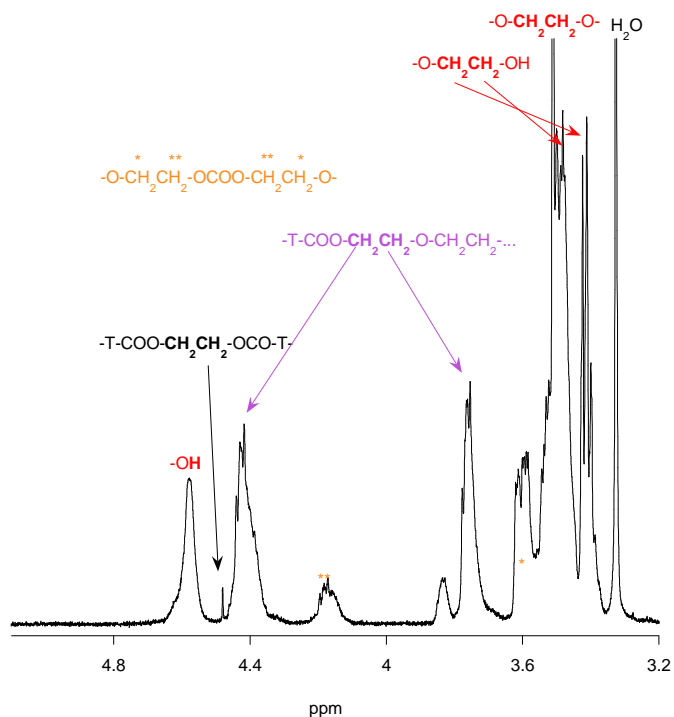


Figura 59. Espectro de protón de la reacción BHET+EC+KOH tras 24 horas de reacción.

Para elucidar la estructura del producto formado tras 24 horas de reacción y así confirmar las asignaciones de picos realizadas durante el transcurso de la cinética de reacción, se realizó el espectro de protón y de carbono del producto en cloroformo deuterado, así como espectros de correlación protón-protón (COSY) y protón-carbono (gHSQC).

En las Figuras 60 a 62 aparecen los espectros de protón y de carbono del producto de reacción a las 24 horas sin derivatizar y derivatizado con anhídrido trifluoroacético (TFA). En el espectro de la Figura 60 se identifica que el multiplete entre 4.45 y 4.53 se debe al grupo metileno unido a un grupo éster, $-T-COO-CH_2CH_2O-$, los dos triplete a 3.88 y 3.84 ppm corresponden al metileno contiguo, $-T-COO-CH_2CH_2O-$.

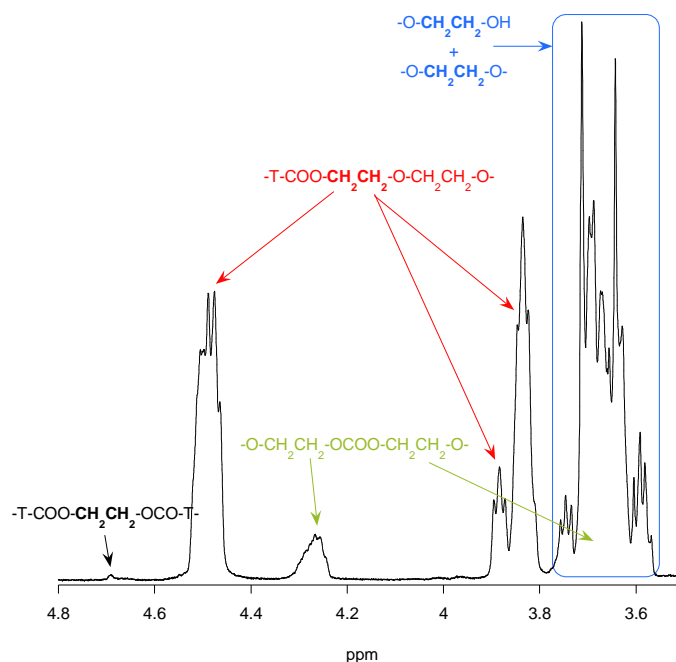


Figura 60. Espectro de protón en CDCl_3 de la reacción $\text{BHET} + \text{EC} + \text{KOH}$ tras 24 horas de reacción.

En el espectro derivatizado con TFA que se muestra en la Figura 61, se observa que esas señales apenas se desplazan, saliendo a 4.54 ppm el metileno unido al éster y a 4.01 y 3.95 ppm el protón del metileno contiguo, por lo cual estos metilenos no están unidos a un grupo terminal. La señal a 3.88 ppm que se desplazó a 4.01 ppm en el derivatizado podría asignarse a estructuras contiguas a un EO terminal, $-\text{T-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{O-EO-OH}$ y la señal a 3.84 ppm, más grande, a metilenos más alejados de los grupos terminales.

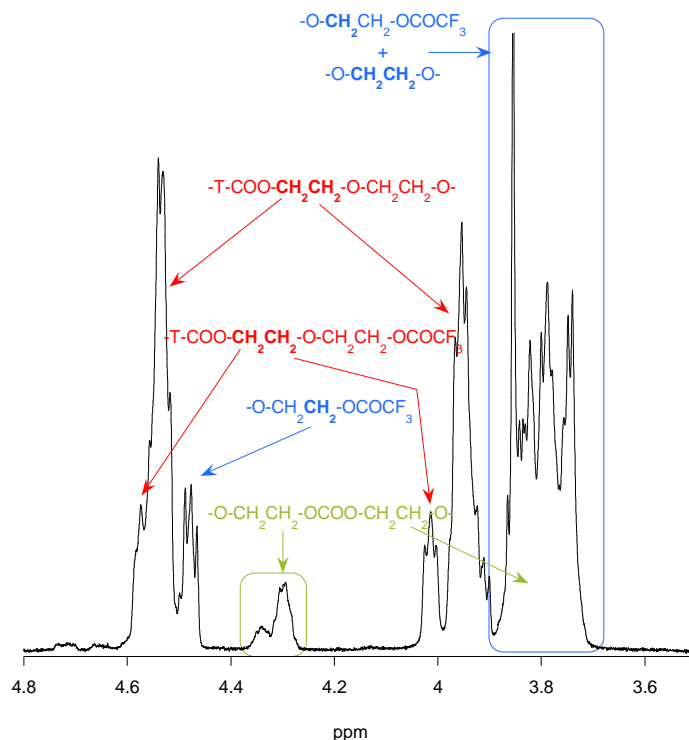


Figura 61. Espectro de protón en CDCl_3 de la reacción BHET+EC+KOH tras 24 horas de reacción derivatizado con anhídrido trifluoroacético.

En el espectro de carbono de la Figura 62, el metileno unido al grupo éster corresponde a las señales a 64.0- 64.2 ppm, y el metileno contiguo a las señales a 68.8-68.9 ppm. La señal ancha a 4.27 ppm del espectro de protón sin derivatizar en la Figura 60 se asigna a los metilenos contiguos a un grupo carbonato, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$. En el espectro de protón derivatizado de la Figura 61, esa señal se desdobra en dos señales contiguas a 4.34 y 4.29 ppm, esos metilenos apenas se desplazan con la derivatización y por lo tanto no están en unidades terminales. Como para el caso de las señales de los etilenos unidos a un grupo éster, la señal más pequeña a 4.34 ppm en el espectro de protón derivatizado se puede asignar a etilenos contiguos a un grupo terminal, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{-EO-OH}$ y la otra a 4.29 ppm a unidades más alejadas de los grupos terminales. En el espectro de carbono de la Figura 62 las señales de metileno unido a carbonato corresponden a los picos a 66.7-66.8 ppm, los metilenos contiguos, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-OCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$ se encuentran dentro del grupo de señales entre 3.55 y 3.58 ppm. En ese grupo de señales se encuentran,

además, todas las señales de metilenos entre dos grupos oxigenados, -OCH₂CH₂O- incluyendo los grupos terminales.

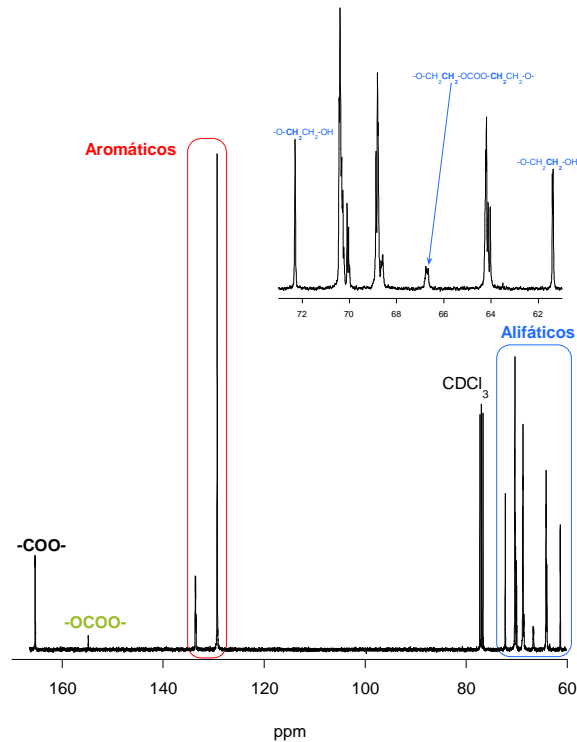


Figura 62. Espectro de carbono en CDCl₃ de la reacción BHET+EC+KOH tras 24 horas de reacción.

Como se ve en el espectro de la Figura 62, la cantidad que queda de BHET condensado es prácticamente insignificante. En el producto final tenemos anillos de tereftalato (diéster) y etilenos unidos a grupos éster, carbonato, éter e hidroxilo. La presencia de grupos carbonato alifático se confirma por la presencia de este grupo en el espectro de carbono en 154.8 ppm en la Figura 62 y 155.3 ppm del espectro derivatizado en la Figura 63, lo mismo que los grupos éster del tereftalato que forman dos picos en 165.4 ppm en la Figura 61 y los tres picos en 166.0-166.1 ppm del espectro de la Figura 63.

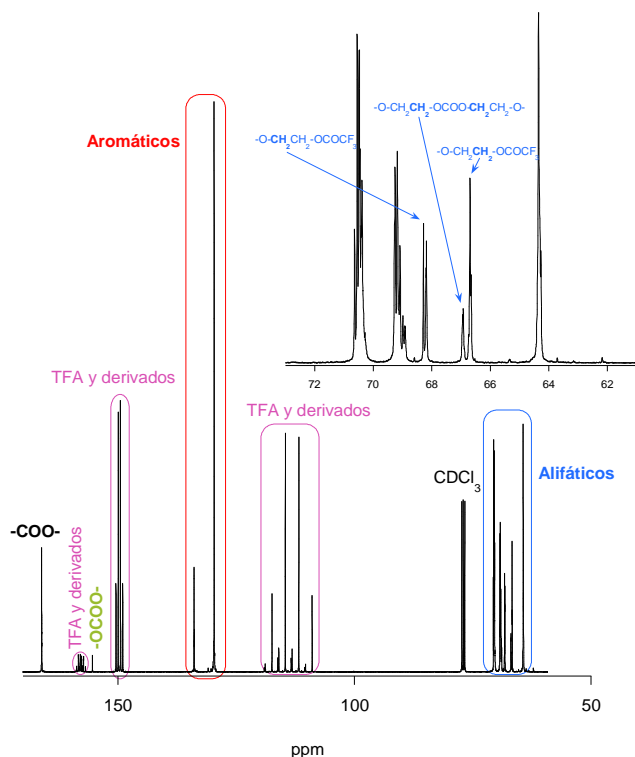


Figura 63. Espectro de carbono en CDCl_3 de la reacción $\text{BHET}+\text{EC}+\text{KOH}$ tras 24 horas de reacción derivatizado con anhídrido trifluoroacético.

Una vez determinadas las especies, se determinan los grupos terminales y se cuantifican. Para ello se emplean los espectros de protón sin derivatizar de la Figura 60 y derivatizado en la Figura 61. Cuando se derivatizó, dos señales de la zona de poliéter a 3.55-3.58 ppm se desplazaron a la zona 4.40-4.45 ppm. Las señales de metileno del carbonato siguen con la misma intensidad antes y después de derivatizar, y la señal de los metilenos a 3.88 y 3.84 ppm aumenta ligeramente al derivatizar porque alguna señal de la zona 3.55-3.58 se sumerge en el pico a 3.84 ppm. Por tanto, esos metilenos contiguos a los unidos al grupo éster no disminuyen al derivatizar y por tanto no hay unidades de EO terminales unidas al grupo éster, lo cual ya sabíamos de los espectros de la cinética.

En conclusión, los únicos grupos terminales que hay están unidos a grupos éter, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$. Estos grupos terminales son los que se desplazan a la zona 4.40-4.45 ppm con la derivatización con TFA. Normalizando a 1 el área de los protones aromáticos del anillo de tereftálico, el área de la zona a 4.40-4.45 ppm se incrementa en 0.328 en el espectro derivatizado respecto al espectro sin derivatizar, luego dividiendo 0.328 por 2 protones del metileno unido al grupo OH

tenemos los moles de unidades terminales (respecto a $\frac{1}{4}$ moles de anillos tereftálico). Si sumamos el total de las señales de metilenos y les restamos 2×0.328 protones de las unidades terminales, tras dividir el resultado entre 4 protones tendremos los moles de unidades EO no terminales unidas a cualquier grupo ya sea éter, éster o carbonato (respecto a $\frac{1}{4}$ moles de anillos de tereftálico). Dividiendo un valor entre otro se calcula que hay 6.00 unidades EO no terminales por cada unidad de EO terminal, lo que equivale a que un 14.3% de los moles de EO son terminales. Como todas las cadenas deben ser difuncionales, eso significa que por cada 2 moles de EO terminales hay 12 unidades de EO interiores unidas a grupos éster, carbonato y éter. Y por la relación entre la integral de las unidades terminales ($0.328/2$ para 2 moles de unidades terminales) y la integral de la señal de aromáticos ($1/4$) se calcula que por cada dos unidades terminales hay 3.05 anillos de tereftálico. Por tanto, se calcula que la cadena promedio al final de la reacción de BHET+EC+KOH tiene la siguiente estructura:

HO-EO_x-T_{3.05}-EO_y-OH siendo $x+y=14$.

La relación entre unidades de EO unidas a cada grupo se calcula de los valores de las integrales, de modo que se obtiene, para el espectro sin derivatizar de la Figura 60, tomando como ya se dijo un área de 0.324 para los grupos terminales, la siguiente proporción molar de unidades (entre paréntesis, número de moles promedio por cadena suponiendo que todas son difuncionales):

14.1% mol -OCH₂CH₂-OH (2 moles)

36.0% mol -OCH₂CH₂-O- (5.11 moles)

6.6% mol -OCH₂CH₂-OCOO- (0.94 moles)

43.3% mol -OCH₂CH₂-OOC-T- (6.14 moles)

Para el espectro derivatizado de la Figura 61, como se espera, salen valores prácticamente iguales sin que las diferencias sean mayores de 2 décimas en porcentaje de moles.

Por cada mol de tereftálico hay 2 moles de EO unidos a grupos éster, y como salen 6.14 moles, significa que hay $6.14/2=3.07$ moles de anillos de tereftálico, que es prácticamente igual al valor de 3.05 calculado de la integral. De igual manera, por cada grupo carbonato hay 2 moles de EO unido a carbonato, así que en cada cadena promedio hay $0.94/2=0.47$ moles de grupos carbonato. En la

Figura 64 se representa la estructura promedio de una cadena, poniendo un grupo carbonato en la molécula cuando realmente habría 1 grupo por cada dos moléculas (0.5 en promedio).

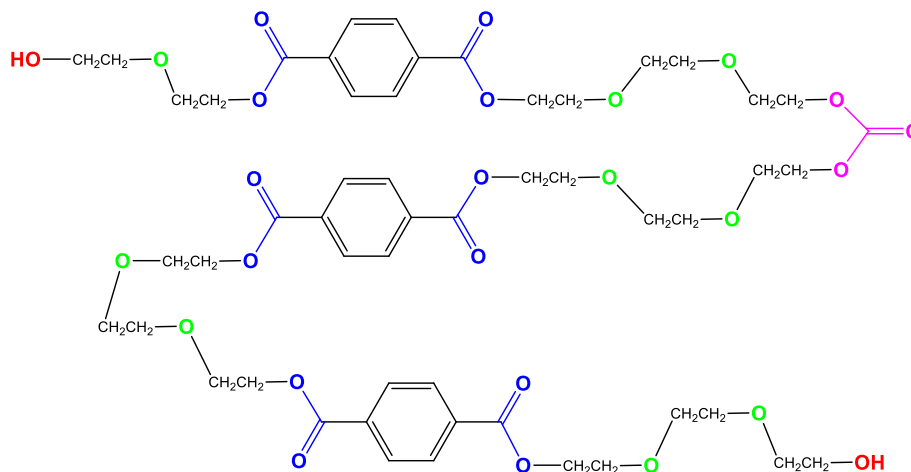


Figura 64. Una de las posibles estructuras de una cadena promedio (suponiendo un grupo carbonato en la molécula cuando en promedio hay 0.5).

Los resultados del estudio de la cinética por RMN entre el BHET y el EC cíclico en presencia de KOH se pueden resumir diciendo que inicialmente y de forma rápida se produce la condensación de las moléculas de BHET para dar oligómeros de mayor longitud debido a la catálisis del KOH ya que sin la presencia del KOH (reacción BHET+EC) se observó que la condensación es mucho más lenta. Tras esa condensación inicial, la cantidad de unidades de BHET condensado (entendiendo como tal, moléculas de tereftálico unidas por etilenglicol) disminuye constantemente con el tiempo de reacción hasta desaparecer completamente a las 24 horas de reacción. Esa condensación inicial de unidades de BHET produce la aparición de etilenglicol libre (EG) que es inicialmente superior a la teórica y aumenta durante las 3 primeras horas, mientras se produce disminución de especies condensadas de BHET, por lo que hay otra fuente de EG en el medio, que se supone es el etilencarbonato cíclico (EC), que se abre por efecto del KOH y se descarboxila dando lugar a EG. A las 5 horas de reacción la cantidad de EG empieza a disminuir hasta desaparecer a las 24 horas, lo que implica que el EG empieza a reaccionar con las moléculas presentes en el

medio de reacción. Ya a la primera hora de reacción aparecen especies de poliéter, inicialmente dietilenglicol, que van aumentando en proporción respecto al resto de especies en el medio de reacción y en longitud hasta el final de la reacción. Estas especies van aumentando la longitud de las cadenas de BHET y probablemente vengan de la reacción del EC con descarboxilación, como se encontró para la reacción de EC+KOH. Esta suposición es coherente con la evolución que se encuentra a lo largo del tiempo de reacción de las especies con grupos carbonato. Durante la primera hora apenas se observan especies pero luego deben de aumentar hasta alcanzar la máxima concentración de especies de carbonato a las 3 horas de reacción, especies que están mayoritariamente unidas directamente a través del etileno a los anillos de tereftálico aunque también se encuentran especies con los etilenos unidos a grupos éter (y tal vez -OH) en ambos lados del grupo carbonato. A las 5 horas ha disminuido la cantidad de especies de carbonato incluyendo todas las que estaban conectadas a los anillos de tereftálico, quedando a las 24 horas de reacción una cantidad residual de grupos carbonato en las cadenas finales resultantes, siguiendo el mismo comportamiento que en el caso de la reacción de EC+KOH, es decir, los grupos carbonato se descarboxilan para dar lugar a enlaces éter. Finalmente se encuentra, tras un análisis exhaustivo de su estructura por RMN, que el producto resultante tras 24 horas de reacción son oligómeros con varios anillos de tereftálico esterificados con cadenas oligoméricas de PEO que van desde dietilenglicol (que es la especie más abundante) a especies más largas con un contenido residual de grupos carbonato y con todos los grupos terminales hidroxietil unidos a grupos éter, como se ve en la Figura 64.

7.6 Degradación de PET (hoja)

Se estudió la cinética de degradación del PET hoja con carbonato de etileno e hidróxido de potasio a temperatura de 130°C durante 24 horas con agitación constante y se caracterizaron los productos de degradación por viscosimetría y RMN. Se llevó a cabo una reacción para cada tiempo de reacción y

se realizaron lavados con agua destilada hasta neutralizar el producto, seguido de secado a vacío.

Se eligió el PET hoja en lugar del PET botella para este estudio debido a que el espectro de resonancia que se observa en la Figura 65 mostró la presencia de otros picos atribuidos a los aditivos y colorantes que son añadidos en la elaboración de las botellas. Debido a la insolubilidad del PET, se añadió hexafluoroisopropanol (HFIP) un disolvente muy potente para el PET, y ya disuelto se añadió la cantidad necesaria de cloroformo deuterado para realizar el análisis por RMN. Las señales del HFIP apenas interfieren con las señales del PET.

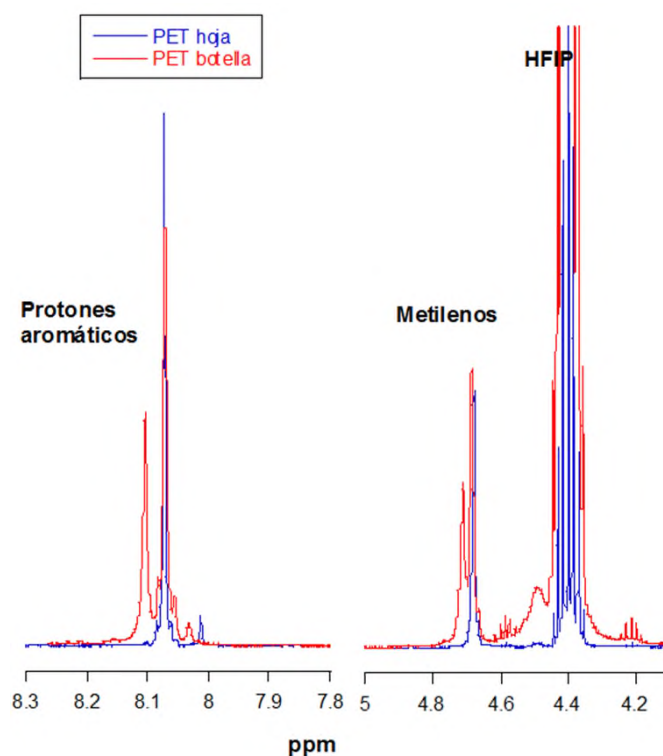


Figura 65. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 (+HFIP) de los dos tipos diferentes de PET empleados.

7.6.1 Medida del peso molecular por viscosimetría

En la Figura 66 se representan los datos de la viscosidad inherente frente al tiempo de reacción. Se observa un descenso muy evidente de la viscosidad en las primeras 4 horas de reacción, y por tanto del peso molecular del PET. A partir de las 8 horas, el valor de la viscosidad prácticamente se estabiliza y entre las 20 y

las 24 horas de reacción aumenta ligeramente, lo que se atribuye a que el PET ya ha alcanzado su máximo grado de degradación y las especies formadas van aumentando su longitud por la adición de unidades de etilencarbonato (o etilenéter como se observó para el BHET+EC+KOH) o a que las especies formadas empiezan a condensar aumentando su peso molecular.

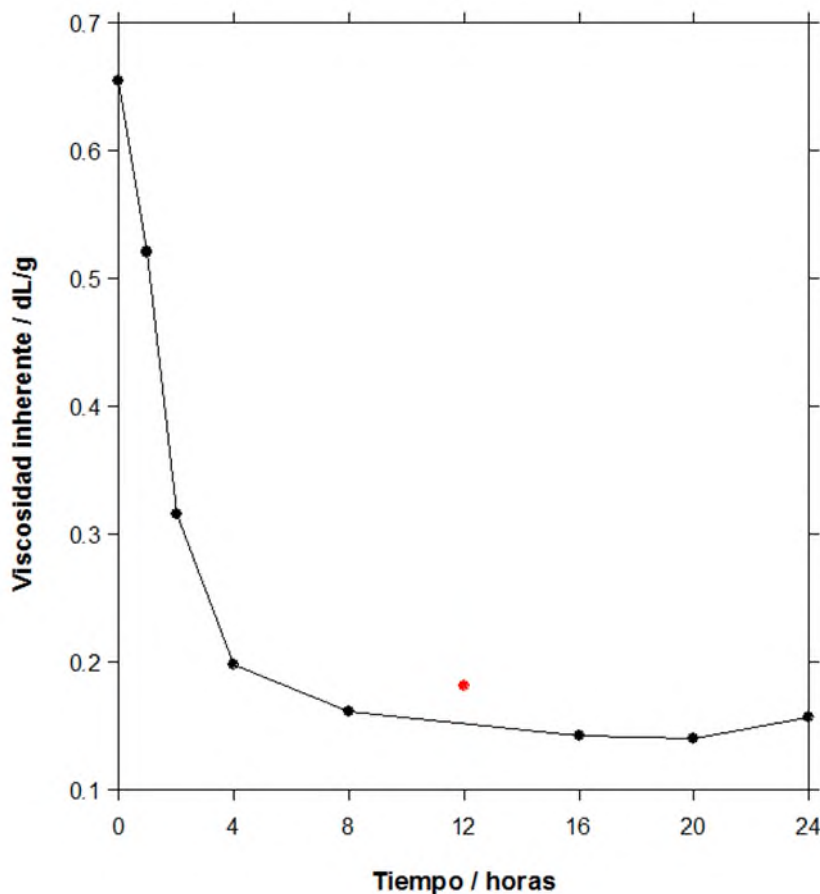


Figura 66. Valor de la viscosidad inherente frente al tiempo de degradación del PET hoja con etilencarbonato.

El valor a 12 horas, claramente queda fuera de la tendencia, y probablemente se deba a que una pequeña fracción del material no haya reaccionado adecuadamente. Durante la reacción, si no se tomaban las precauciones suficientes, con la agitación algo del material se podía depositar en la pared del matraz fuera del medio de reacción. Si eso ocurre, el tiempo que ese material estuviese fuera del medio de reacción, no estaría sufriendo la reacción de

hidrólisis en las mismas condiciones que el resto del material. En el caso de la reacción durante 12 horas alguna porción de material no se mantuvo en las mismas condiciones y tendría un grado de hidrólisis menor al esperado, dando por tanto un valor más alto de peso molecular y por tanto de viscosidad superior al esperado. Para tener una idea aproximada del peso molecular, se siguió el procedimiento empleado en la bibliografía, donde se calcula el peso molecular de PET en HFIP a partir de una sola medida de la viscosidad inherente tras determinar los parámetros de la ecuación viscosimétrica. Se calculó la viscosidad intrínseca ($[\eta]$) a partir del valor determinado de la viscosidad inherente empleando la siguiente ecuación:

$$[\eta] = \frac{[2 \cdot (\eta_{sp} - \ln \eta_{red})]^{1/2}}{c} \quad (17)$$

Donde η_{sp} es la viscosidad específica, η_{red} es la viscosidad reducida y C es la concentración en g/dL.

A partir del valor de $[\eta]$ y empleando la ecuación viscosimétrica con los valores de $K=5.20 \cdot 10^{-4}$ dL/g y $\alpha=0.695$ encontrados en la bibliografía [59] para PET en hexafluoroisopropanol a 25 °C, se puede calcular el peso molecular viscosimétrico aproximado:

$$M_v = e^{\frac{\ln[\eta] - \ln K}{\alpha}} \quad (18)$$

La relación del valor de peso molecular viscosimétrico (Mv) y su porcentaje relativo (%Mv) con respecto al tiempo de reacción se presenta en la gráfica de la Figura 67.

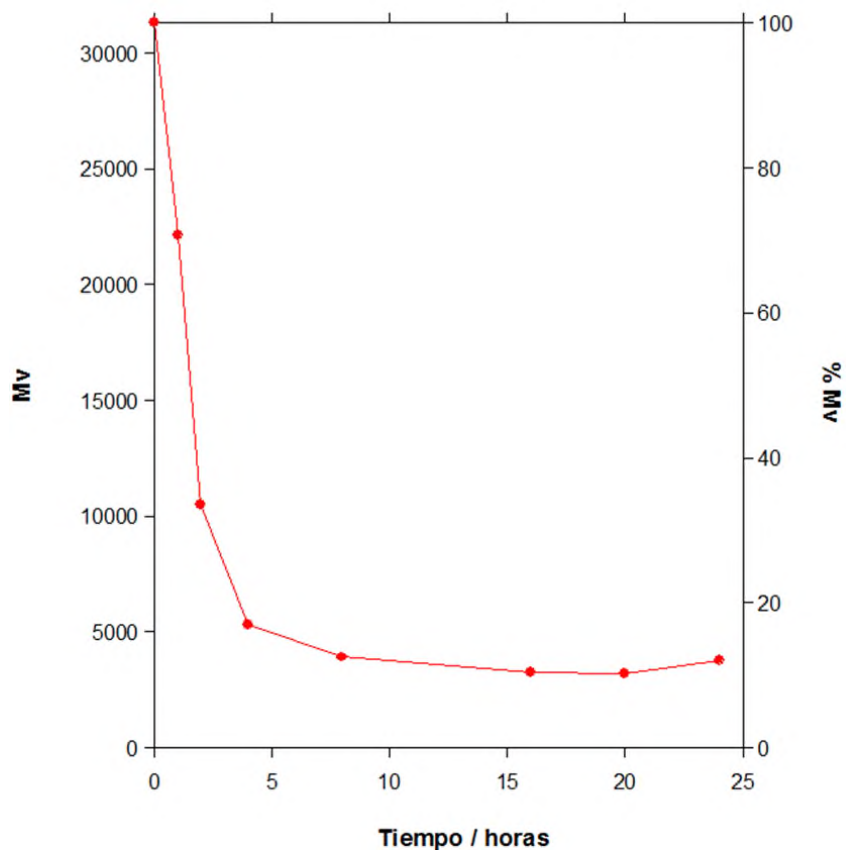


Figura 67. Valor de Mv y de su porcentaje relativo frente al tiempo de degradación del PET hoja con etileno carbonato.

Desde un peso molecular inicial de alrededor de 31000 g/mol se llega a un valor de alrededor de 3500 g/mol. Este valor se tomó como aproximado, porque la ecuación viscosimétrica es para PET puro, y en el producto de reacción se formaron especies que tienen cadenas de etilencarbonato-etiléneter en los extremos de las cadenas de PET, por lo que la ecuación viscosimétrica para estas especies no debe ser la misma. Posteriormente se realizaron análisis por RMN para elucidar la estructura de las especies que se forma de acuerdo al tiempo de reacción.

7.6.2 Análisis por RMN¹H

Según las medidas viscosimétricas, el peso molecular ha descendido un 29% en la primera hora de reacción y a simple vista se observa que los trozos de

PET se han mantenido casi intactos con una pequeña cantidad en forma de polvo, como se aprecia en la Figura 68.

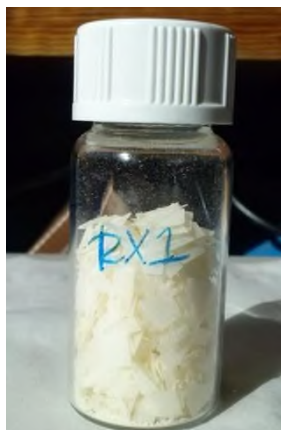


Figura 68. . Producto lavado de la reacción PEThoja+EC+KOH por 1 hora.

Teniendo en cuenta eso, se dedujo que la degradación se produjo por erosión en la superficie de los trozos de PET (que fue lo esperado porque la reacción es en fase heterogénea y los trozos de PET no se hinchan en el medio de reacción, o al menos no a simple vista) con lo que tendremos un peso molecular igual o cercano al inicial (trozos) y oligómeros de bajo peso molecular (polvo), siendo el peso molecular medido por viscosimetría el promedio de todas las especies.

La comparación de los espectros de protón de la muestra con 1 hora de reacción y la materia prima se presentan en la Figura 69.

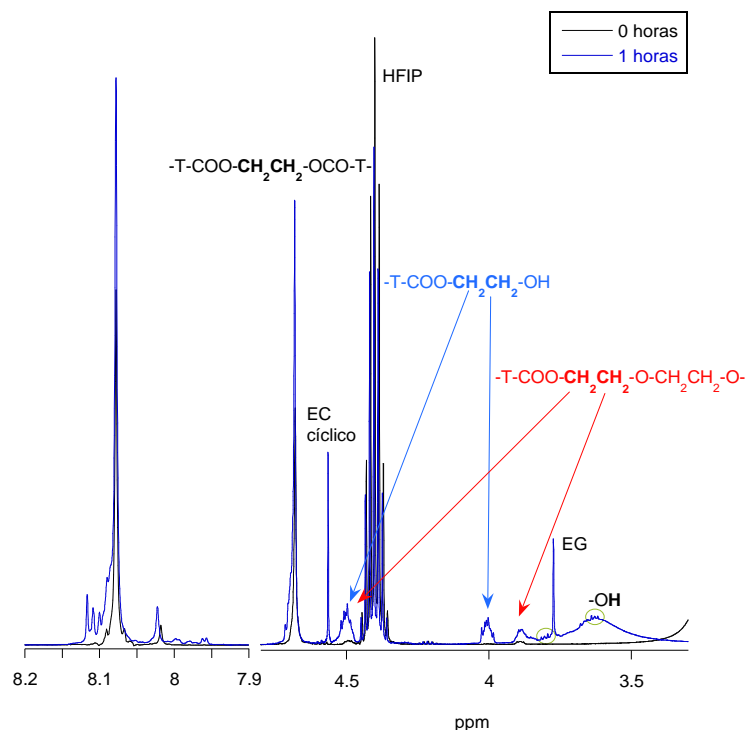


Figura 69. Espectro de protón en CDCl_3 +HFIP de la reacción PEThoja+EC+KOH tras 1 hora de reacción y del PET hoja sin reaccionar.

Se puede observar que en la zona de aromáticos hay aparición de nuevos picos por encima de 8.09 ppm debido a la formación de oligómeros por hidrólisis del PET. Eso se confirma por la disminución del pico a 4.68 ppm que corresponde a los metilenos de las moléculas de etilenglicol esterificadas en ambos extremos y por el aumento de las señales a 4.49 y 4.00 ppm de los metilenos de las moléculas de etilenglicol terminales. Se aprecian señales en 4.56 ppm y 3.77 ppm que corresponden a residuos de EC cíclico y de EG libre, respectivamente, que no se eliminaron por completo con el lavado. Además se aprecia un pico a 3.88 ppm que se asigna a unidades de dietilenglicol terminales (círculos verdes) producidas por transesterificación del PET. Por tanto, tras 1 hora de reacción, el efecto principal en las cadenas de PET es una hidrólisis con formación de grupos finales de DEG además de los esperados de etilenglicol.

Después de dos horas de reacción, el peso molecular ha descendido un 66% por las medidas viscosimétricas. El producto de degradación sigue estando en gran medida en forma de trozos que han mantenido su integridad pero la

cantidad en forma de polvo ha aumentado sustancialmente, como se ve en la Figura 70.



Figura 70. Producto lavado de la reacción PEThoja+EC+KOH por 2 horas.

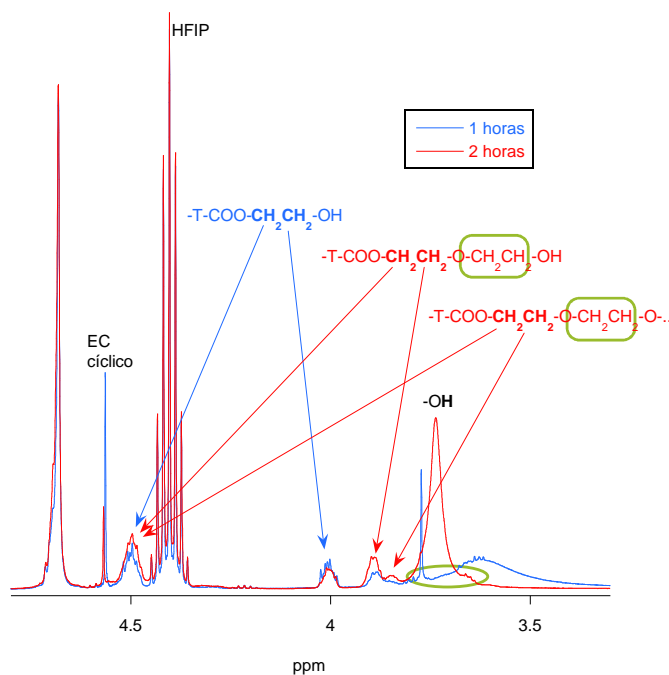


Figura 71. Comparación de los espectros de ^1H en CDCl_3 +HFIP después de 1 y 2 horas de reacción de PEThoja+EC+KOH.

En el espectro de la Figura 71 se observan que la señal de alifáticos en 4.01 ppm ha disminuido y por tanto han disminuido los grupos terminales de etilenglicol, pero han aumentado en mayor proporción los terminales de DEG por la señal a 3.89 ppm y ha aparecido un pico a 3.85 ppm que se atribuyen a

especies de etilenéter más largas que el DEG unidas al grupo éster. Los metilenos entre grupos éter (o éter e hidroxilo) tanto de las especies más largas como del DEG esterificado señalados por un círculo verde, deberían aparecer en la zona 3.55-3.8 ppm, pero tras 2 horas de reacción estos picos quedan solapados con un pico ancho y grande.

Por tanto, después de 2 horas de reacción ha seguido avanzando la hidrólisis de las cadenas de PET y ha aumentado la cantidad de grupos terminales oxietilénicos que van aumentando su longitud.

Siguiendo con 4 horas de reacción que se presenta en la Figura 72, el peso molecular ha descendido un 83% por las medidas viscosimétricas. En el producto de reacción se observa que los trozos se fragmentaron y la cantidad en forma de polvo aumentó.



Figura 72. Producto de la reacción PEThoja+EC+KOH por 4 horas.

En el espectro de RMN, se evidencia el avance de la hidrólisis de las cadenas de PET al analizar la zona de alifáticos, que se representa en la Figura 73.

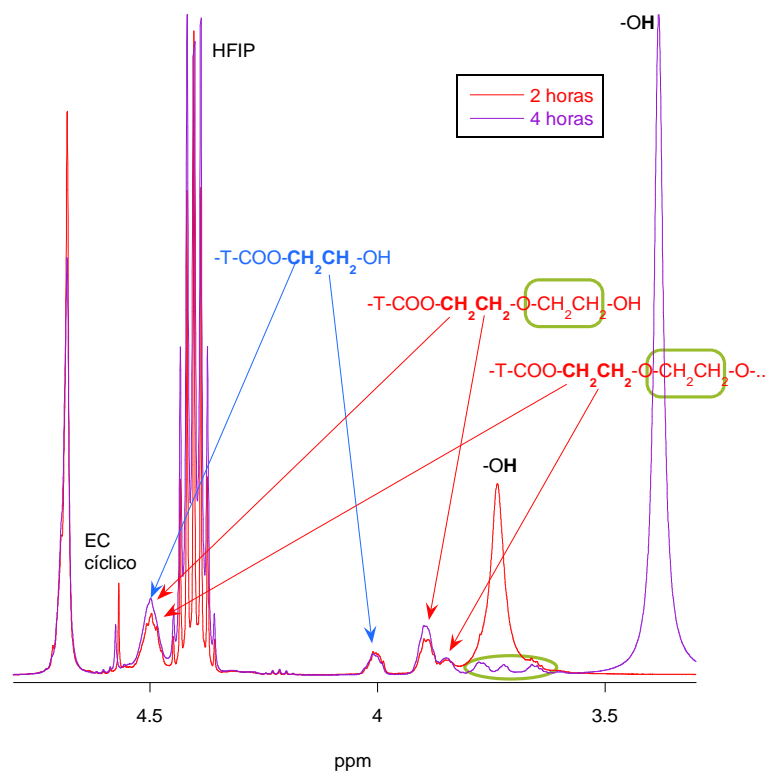


Figura 73. Comparación de los espectros de ^1H en $\text{CDCl}_3+\text{HFIP}$ después de 2 y 4 horas de reacción de PETHoja+EC+KOH.

La intensidad de la señal en 4.01 ppm decreció ligeramente lo que indica la disminución de los grupos terminales de etilenglicol, la señal a 3.89 ppm y a 3.85 ppm correspondiente a los grupos terminales de DEG y especies oxietilénicas de mayor longitud han aumentado debido a que podrían ser terminales o estar esterificadas en ambos extremos. A este tiempo de reacción el pico grande y ancho de los hidroxilos se desplazó a 3.38 ppm, con esto se observan los picos a 3.78 ppm, 3.72 ppm y 3.66 ppm debidos a los metilenos entre grupos éter o éter e hidroxilo.

En la reacción con 8 horas de reacción, el peso molecular ha descendido un 87% por las medidas viscosimétricas, lo cual no es un gran cambio respecto al peso molecular medido a las 4 horas de reacción. Sin embargo, el aspecto del producto de la reacción se ha coloreado significativamente de color marrón claro, es pegajoso al tacto y se aglomera, como se aprecia en la Figura 74.

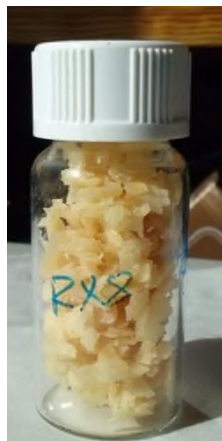


Figura 74. Producto lavado de la reacción PETHoja+EC+KOH por 8 horas.

Se hace la Comparación de los espectros de ^1H en $\text{CD}_3\text{Cl}+\text{HFIP}$ después de 4 y 8 horas de reacción de PETHoja+EC+KOH donde se observan cambios similares a los vistos anteriormente, esto se presenta en la Figura 75.

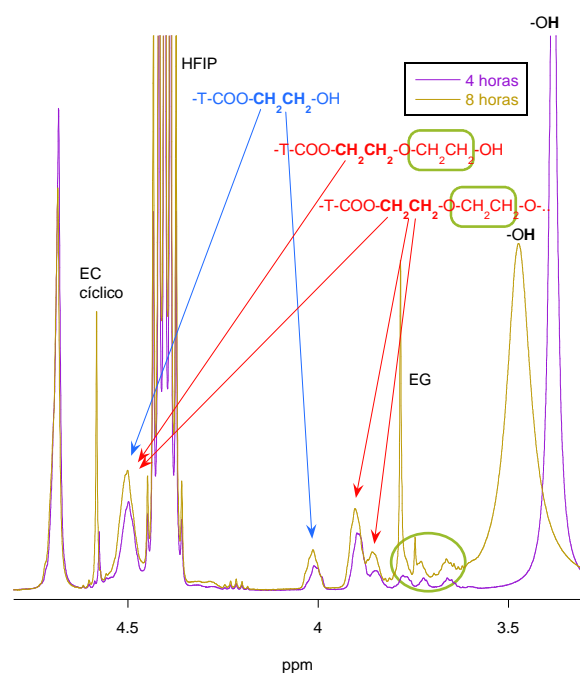


Figura 75. Comparación de los espectros de ^1H en $\text{CD}_3\text{Cl}+\text{HFIP}$ después de 4 y 8 horas de reacción de PETHoja+EC+KOH.

En el espectro se observa que la señal a 4.58 ppm del EC cíclico sin reaccionar es mayor, debido probablemente a la pegajosidad del producto resultante. La señal a 3.78 ppm indica la presencia de residuos de etilenglicol. El

pico a 4.68 ppm del etilenglicol esterificado en ambos extremos ha disminuido y ha aumentado intensidad de las señales 3.86-3.90 ppm lo que indica el aumento de la cantidad de grupos oxietilénicos unidos a grupos éster y el aumento de las señales a 3.55-3.8 ppm se relacionan con el aumento de los grupos oxietilénicos entre grupos éter e hidroxilo. También las señales en 4.01 ppm correspondientes a las moléculas de etilenglicol terminales aumentaron significativamente.

Con 12 horas de reacción, el peso molecular apenas ha variado respecto a las 8 horas de reacción. Sin embargo, el aspecto del material ha variado muchísimo. El producto de reacción se ha transformado en una pasta muy viscosa donde se aprecian algunos trozos de material, como se ve en la Figura 76.

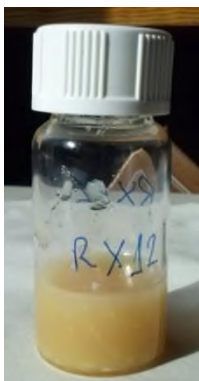


Figura 76. Producto de la reacción PET_{hoja}+EC+KOH por 12 horas.

En el espectro de RMN mostrado en la Figura 77 se perciben cambios notables en la zona de aromáticos, el pico dominante ha disminuido apareciendo un hombro a 8.09 ppm, y el pico mayor ahora es a 8.05 ppm.

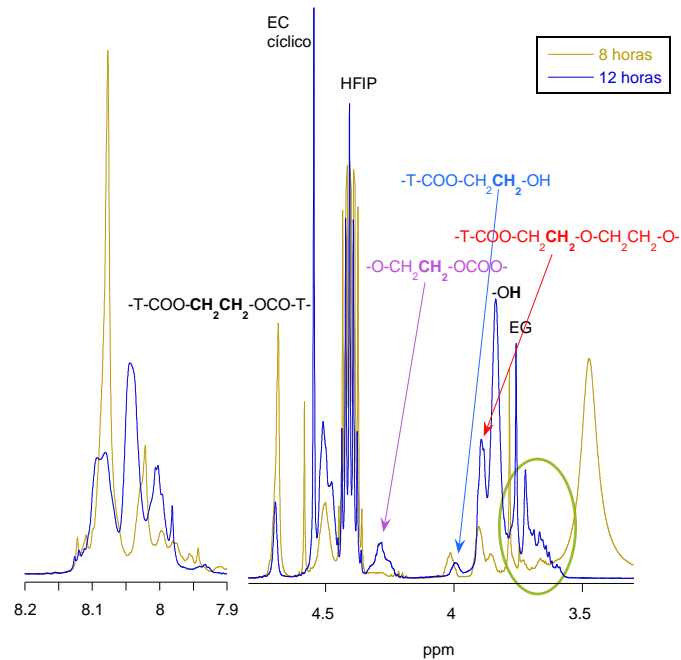


Figura 77. Espectro de protón en CDCl_3 +HFIP de la reacción PETHoja+EC+KOH tras 8 y 12 horas de reacción.

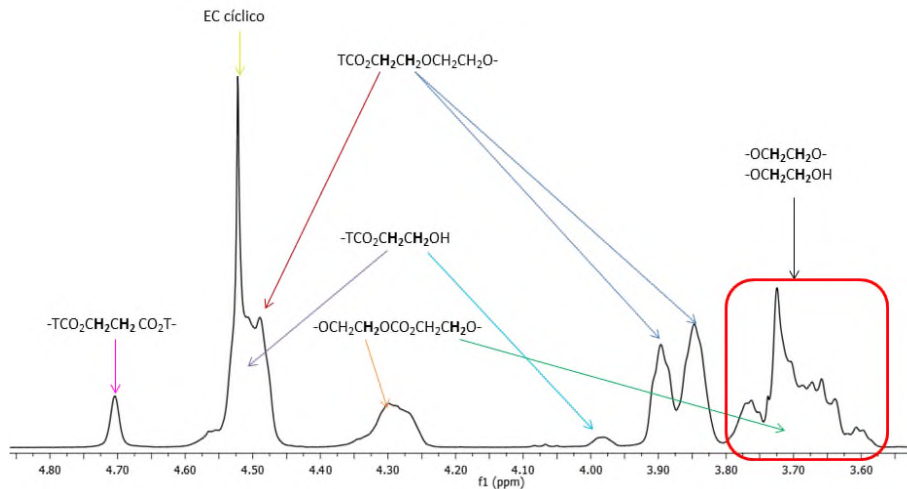


Figura 78. Espectro de protón de la zona de alifáticos en CDCl_3 de la reacción PETHoja +EC+KOH tras 24 horas de reacción.

Como pasó con el producto de reacción de BHET+EC+KOH, en el material final del PETHoja+EC+KOH tenemos anillos de tereftalato (diéster) y etilenos unidos a grupos éster, carbonato, éter e hidroxilo. En el espectro de protón que se presenta en la Figura 78 se identifican las especies para cada pico en la zona de

alifáticos, el pico a 4.69 ppm corresponde a los metilenos de las moléculas de etilenglicol esterificadas en ambos extremos (-T-COO-**CH₂CH₂**-OOC-T-), el multiplete entre 4.4 y 4.6 ppm se debe al grupo metileno unido a un grupo éster (-T-COO-**CH₂CH₂O**-) y la señal a 4.51 ppm resulta de los residuos de EC cíclico. Las señal ancha a 4.27 ppm se asigna a los metilenos contiguos a un grupo carbonato (-O**CH₂CH₂**-OCOO-**CH₂CH₂**-O-). A 3.97 ppm hay una señal, que corresponde al metileno vecino al grupo hidroxilo de un etilenglicol unido a un anillo de tereftalato, (-T-COO-**CH₂CH₂**-OH). La señal a 3.89 ppm corresponde a metilenos unidos a grupo éter de unidades de etilenglicol esterificado con tereftalato a un extremo y con una unidad de etilenglicol terminal en el otro extremo (-T-COO-**CH₂CH₂**-O-**CH₂CH₂**-OH) y el pico a 3.84 ppm a unidades similares pero más alejadas del grupo terminal (-T-COO-**CH₂CH₂**-O-**CH₂CH₂**-O-). En el grupo de señales entre 3.55-3.8 ppm se encuentran los metilenos unidos al grupo éter de las moléculas de EC (-**OCH₂CH₂**-OCOO-**CH₂CH₂**-O-) y todas las señales de metilenos entre dos grupos oxigenados (-**OCH₂CH₂**O-) incluyendo los grupos terminales (-**OCH₂CH₂**-OH).

En el espectro de RMN derivatizado con TFA que se muestra en la Figura 79 se observa que la señal a 3.97 ppm que corresponde a unidades terminales se desplaza a campos bajos.

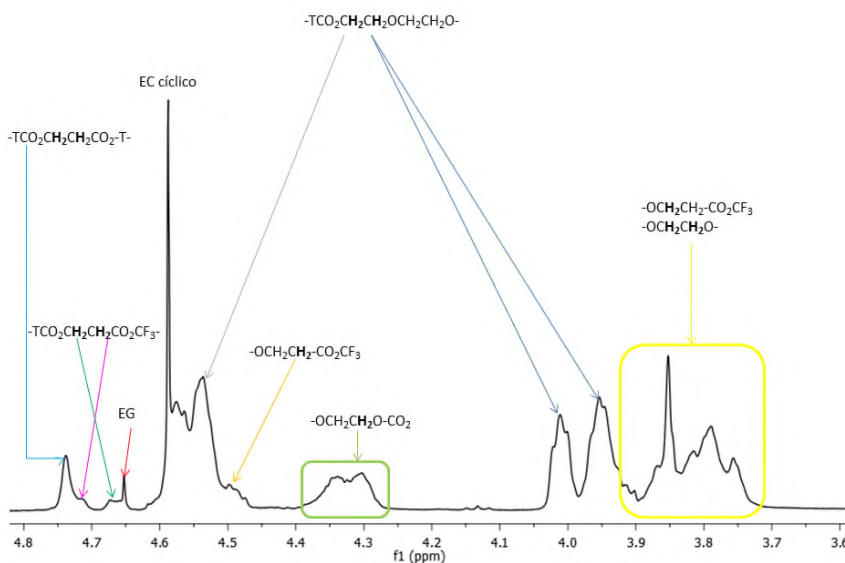


Figura 79. Espectro de protón de la zona de alifáticos en CDCl_3 de la reacción PETHoja + EC + KOH tras 24 horas de reacción derivatizado con anhídrido trifluoroacético.

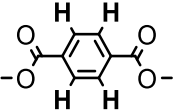
La señal derivatizada de esos protones, (-T-COO-CH₂**CH**₂-CO₂CF₃) aparece ahora a 4.71 ppm, solapada con la señal de 4.73 ppm de las moléculas de etilenglicol esterificado en ambos extremos con tereftalato (que al no estar unido a grupos terminales apenas se desplaza). Los protones contiguos, (-T-CO₂-**CH**₂CH₂-CO₂CF₃), que antes estaban dentro del multiplete a 4.4-4.6 ppm, salen ahora a 4.66 ppm, junto con un pico agudo a 4.64 ppm que corresponde a restos de etilenglicol libre (CF₃CO₂-**CH**₂CH₂-CO₂CF₃). El multiplete a 4.4-4.6 ppm se ha desplazado muy poco y ahora contiene, además de los metilenos unidos a grupos éster de unidades de etilenglicol esterificadas en un solo extremo (-T-CO₂-**CH**₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-) y a los metilenos de los grupos terminales de etilenglicol unido a un grupo éter que se desplazan como consecuencia de su esterificación con el anhídrido trifluoroacético (-O-CH₂**CH**₂-CO₂CF₃). La señal del metileno unido a carbonato, se desdobra en dos señales a 4.33 y 4.29 ppm y se asignan a metilenos de unidades contiguas a una molécula de etilenglicol terminal (-OCH₂CH₂-CO₂-**CH**₂CH₂-EO-CO₂CF₃) y a unidades más alejadas de los grupos terminales, (-OCH₂CH₂-OCO₂-**CH**₂CH₂-EO-O-), respectivamente. Los picos a 4.00 y 3.94 ppm corresponden a (-T-CO₂-CH₂**CH**₂-O-CH₂CH₂-CO₂CF₃) y (-T-CO₂-CH₂**CH**₂-O-CH₂CH₂-O-), y el multiplete entre 3.7 y 3.9 ppm a los metilenos unidos a grupo éter como son (-O**CH**₂CH₂-OCO₂-CH₂**CH**₂-O-), (-O-**CH**₂CH₂O-) y (-O-**CH**₂CH₂-CO₂CF₃).

Una vez determinadas las especies, se cuantifican los grupos terminales. Para ello se emplean los espectros de protón sin derivatizar (Figura 78) y derivatizado (Figura 79). La señal correspondiente a los protones aromáticos se normaliza a un valor de 1.00 en ambos espectros. No hay grupos de etilencarbonato terminales (-OCO₂-CH₂CH₂-OH), lo cual se corroboró por la señal a 4.29 ppm de los metilenos unidos a los grupos carbonato, (-OCH₂**CH**₂-OCO₂-**CH**₂CH₂-O-), que no varían el valor de su integral (0.330) con la derivatización (0.329). Por tanto, sólo tenemos grupos terminales (-T-CO₂-CH₂CH₂-OH y -OCH₂CH₂-OH). Si las asignaciones que se hicieron para los picos relacionados con los tereftalatos son correctas, la suma de las integrales de los picos a 4.69, 3.97, 3.89 y 3.84 ppm del espectro sin derivatizar (0.107+0.040+0.840=0.987) debería salir como la integral de los protones aromáticos (1.000), y así es con una

diferencia del 1.3%. Si se integra el grupo de señales entre 3.55 y 4.0 ppm antes de derivatizar y después de derivatizar, se pasa de un valor de 2.052 a uno de 1.895, es decir, decrece en 0.157, como consecuencia del desplazamiento de los metilenos vecinos a grupos hidroxilo a la zona de 4.4 a 4.8 ppm. De la variación de 0.157 en la integral, 0.040 corresponde a los metilenos (-T-CO₂-CH₂**CH**₂-CO₂CF₃) y el resto a los metilenos de (-O-CH₂**CH**₂-CO₂CF₃) y del EG libre (CF₃CO₂-**CH**₂**CH**₂-CO₂CF₃). En el espectro derivatizado, la señal de los picos a 4.73 y 4.71 integra 0.143, que es aproximadamente lo que suman los picos a 4.67 y 3.97 ppm en el espectro sin derivatizar, 0.107+0.40=0.147 (2.8% de diferencia). La suma en el derivatizado de los picos entre 4.61 y 4.8 ppm da una integral de 0.200, de los cuales, según el espectro sin derivatizar, 0.107 son de (-T-CO₂-**CH**₂**CH**₂-CO₂-T-) y 0.40x2=0.80 de (-T-CO₂-**CH**₂**CH**₂-OH), con lo que la diferencia, 0.200-0.187=0.013 corresponde a la integral de los metilenos del EG libre (CF₃CO₂-**CH**₂**CH**₂-CO₂CF₃). Eso supone que los terminales (-O-CH₂**CH**₂-OH) integran 0.157-0.040-0.013=0.104. Las señales a 3.89 y 3.84 ppm del espectro sin derivatizar de las especies (-T-CO₂-CH₂**CH**₂-O-CH₂CH₂-OH) y (-T-CO₂-CH₂**CH**₂-O-CH₂CH₂-O-), es decir, de las moléculas de etilenglicol unidas a un grupo éster y a un grupo éter, integran 0.840. El multiplete a 4.4-4.6, que integra 1.101 corresponde al EC cíclico y a los metilenos vecinos al grupo éster de las especies (-T-CO₂-**CH**₂CH₂-OH -T-CO₂-**CH**₂CH₂-O-CH₂CH₂-OH) y (-T-CO₂-**CH**₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-), que deben sumar 0.040+0.840=0.880, luego los protones de EC cíclico integran 1.101-0.880=0.221. Finalmente de la señal a 3.55-3.8 ppm, que integra 1.172 se sustrae 0.330 de los metilenos pertenecientes a las unidades de carbonato (-O-**CH**₂CH₂-OCO₂-CH₂**CH**₂-O-), y queda una integral de 0.842 para los metilenos de unidades (-O-**CH**₂**CH**₂-O-) y (-O-**CH**₂**CH**₂-OH). Como (-O-CH₂**CH**₂-OH) integra 0.104, entonces las unidades (-O-**CH**₂**CH**₂-O-) integran 0.842-0.104x2=0.634.

Una vez que se tienen las especies y su cantidad, se calculan los moles de cada una suponiendo que sólo tenemos moléculas difuncionales, y por tanto, los moles de grupos funcionales terminales en las cadenas poliméricas es 2. En la Tabla 10 se facilitan las especies, los valores de sus integrales encontrados mediante el análisis de los espectros, y el número de moles promedio para dos grupos funcionales finales.

Tabla 10. Especies presentes en el PEThoja degradado, identificadas por RMN

Estructura	Valor integral	Nº moles	Nº moles promedio
	1.000	$1/4=0.250$	6.94
-T-CO ₂ -CH ₂ CH ₂ -CO ₂ -T-	0.107	$0.107/4=0.02675$	0.74
-O-CH ₂ CH ₂ -OCO ₂ -	0.330	$0.330/2=0.165$	4.58
-T-CO ₂ -CH ₂ CH ₂ -OH	0.040	$0.040/2=0.020$	0.55
-T-CO ₂ -CH ₂ CH ₂ -O-	0.840	$0.840/2=0.420$	11.67
-O-CH ₂ CH ₂ -O-	0.634	$0.634/4=0.1585$	4.40
-O-CH ₂ CH ₂ -OH	0.104	$0.104/2=0.052$	1.45
EC cíclico	0.221	$0.221/4=0.05525$	1.53
EG libre	0.013	$0.013/4=0.00325$	0.09

Por tanto, se calcula que la cadena promedio al final de la reacción de PEThoja+EC +KOH tiene la siguiente estructura:

HO-EO_x-T_{6.94}-EO_y-OH siendo $x+y=23.39$ y estando las unidades de EO repartidas entre las estructuras de la tabla.

La estructura promedio de la Figura 80 sería incluyendo todos los grupos funcionales:

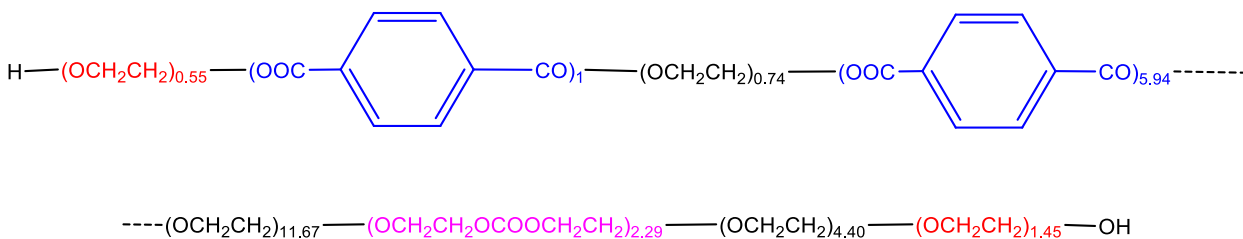


Figura 80. Estructura promedio de la cadena del final de la reacción de PEThoja+EC+KOH.

Como hay 4.58 unidades (-O-CH₂CH₂-OCO₂-), habrá $4.58/2=2.29$ grupos carbonato de promedio en cada molécula.

Con esa estructura promedio se calcula el peso molecular promedio como $M_n=2125 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Finalmente se puede calcular el porcentaje en peso de las

cadena, del EC cíclico residual y del EG libre residual, que resulta ser de 93.9%, 5.8% y 0.3% respectivamente.

En la Figura 81 se muestra una estructura con $M_n=2154$ muy aproximada a la estructura promedio

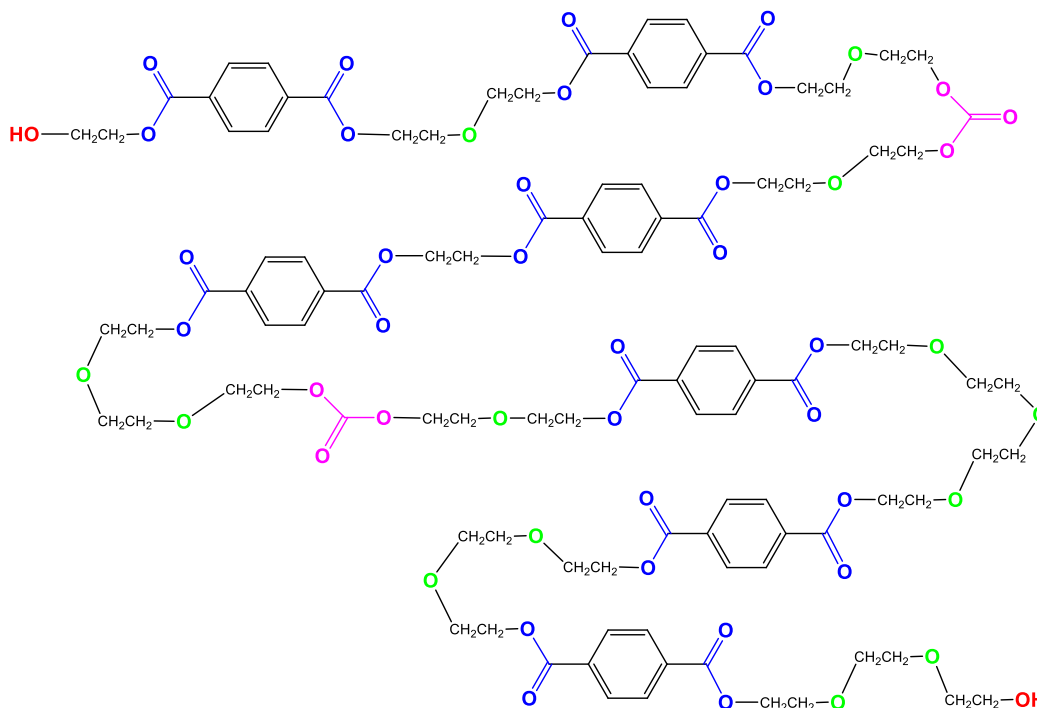


Figura 81. Estructura aproximada de una de las posibles estructuras de una cadena promedio.

Los resultados del estudio de la cinética por RMN entre el PEThoja y el EC cíclico en presencia de KOH se pueden resumir diciendo que inicialmente se va produciendo la hidrólisis de las cadenas de PET con aumento de grupos terminales hasta las 8 horas de reacción, formándose grupos terminales con grupos éter (dietilenglicol principalmente, aunque también algo de especies más largas como trietilenglicol) esterificados en un extremo a los anillos de tereftalato. Es en este intervalo de tiempo en el que se produce el descenso evidente del peso molecular de las especies según las medidas viscosimétricas. Entre las 8 y las 12 horas, a pesar de que el cambio en el peso molecular no es demasiado notable según las medidas viscosimétricas, se produce un cambio notable en el aspecto físico del producto, que pasa de un sólido pegajoso a una pasta, y en la estructura del producto, que muestra un cambio sustancial con la aparición de grupos carbonato dentro de la cadena. En la zona de los protones aromáticos también se

observa un cambio notable en el que el pico hasta ese momento mayoritario se ve muy disminuido y ahora el resto de picos dominan. Entre las 12 y las 24 horas ya no se producen cambios notables, ni en el peso molecular por medidas viscosimétricas ni en el espectro de RMN con lo que ya la estructura se conserva con cambios menores.

7.7 Degradación de PET (botella)

La degradación del PET (botella) se llevó a cabo en proporciones 30/60/1 de PET, carbonato de etileno e hidróxido de potasio a temperatura de 130°C durante 48 horas con agitación constante. El producto obtenido de esta reacción fue neutralizado con agua destilada y se caracterizó con las técnicas de RMN, espectrometría de masas.

7.7.1 Análisis por RMN

En las Figuras 82 y 83 se presentan los espectros en la zona de alifáticos del producto sin derivatizar y del derivatizado respectivamente.

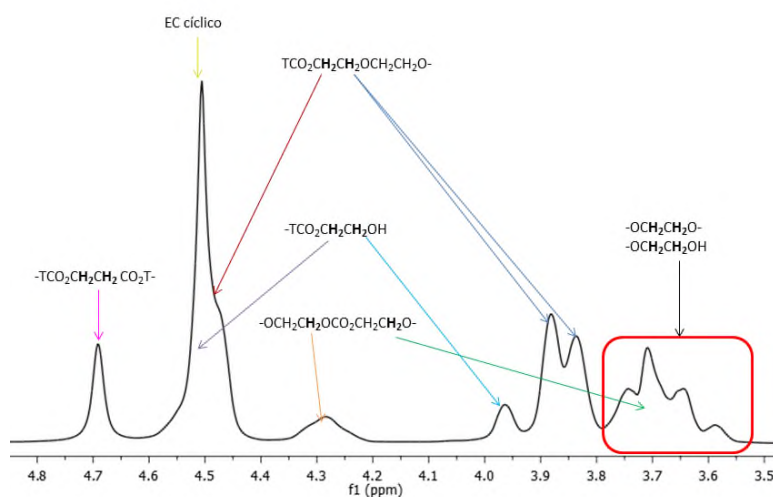


Figura 82. Espectro de protón de la zona de alifáticos en CDCl_3 de la reacción PETbotella+EC+KOH tras 48 horas de reacción.

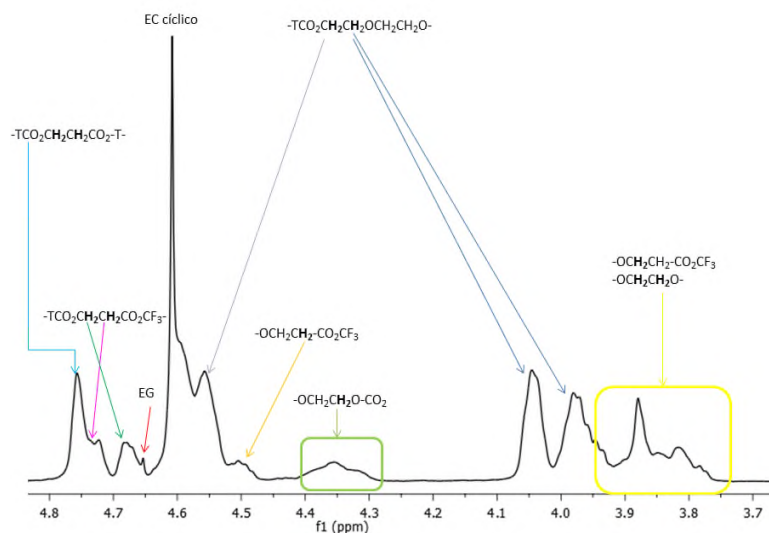


Figura 83. Espectro de protón de la zona de alifáticos en CDCl_3 de la reacción PETbotella +EC+KOH tras 48 horas de reacción derivatizado con anhídrido trifluoroacético.

Los espectros son casi idénticos a los de PEThoja+EC+KOH tras 24 horas de reacción, salvo en la intensidad de los picos. Por tanto, la identificación de los picos es la misma, y finalmente tenemos las mismas especies. Sigue habiendo una cantidad significativa de EC cíclico, y una cantidad insignificante de EG libre.

Siguiendo el mismo procedimiento que para el producto de reacción de PEThoja se construye la Tabla 11 de especies con su número promedio de moléculas suponiendo que todas las moléculas son difuncionales.

Tabla 11. Especies presentes en el producto degradado de PETbotella, identificados por RMN.

Estructura	Valor integral	Nº moles	Nº moles promedio
	1.000	$1/4=0.250$	4.08
-T-COO- CH₂CH₂ -OOC-T-	0.224	$0.224/4=0.056$	0.91
-O- CH₂CH₂ -OCOO-	0.157	$0.157/2=0.0785$	1.28
-T-COO- CH₂CH₂ -OH	0.1135	$0.1135/2=0.05675$	0.93
-T-COO- CH₂CH₂ -O-	0.650	$0.650/2=0.325$	5.31
-O- CH₂CH₂ -O-	0.240	$0.240/4=0.060$	0.98
-O- CH₂CH₂ -OH	0.1315	$0.1315/2=0.06575$	1.07

Por tanto, se calcula que la cadena promedio al final de la reacción de PETbotella+EC+KOH tiene la siguiente estructura:

HO-EO_x-T_{4,08}-EO_y-OH siendo x+y=10.48 y estando las unidades de EO repartidas entre las estructuras de la tabla.

La estructura promedio de la Figura 84 sería incluyendo todos los grupos funcionales:

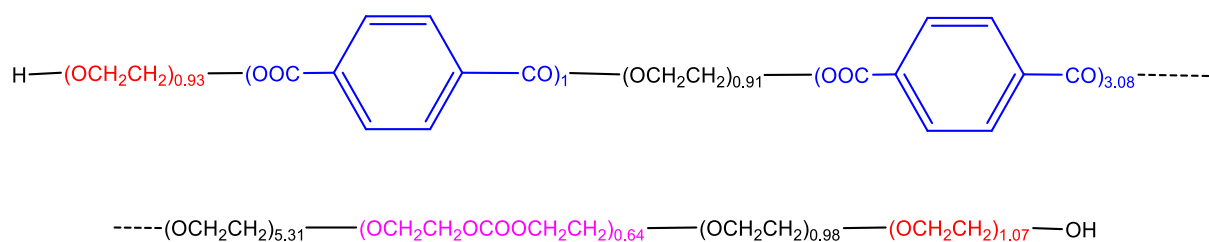


Figura 84. Estructura promedio de la cadena del final de la reacción de PETbotella+EC+KOH.

Como hay 0.64 unidades -O-CH₂CH₂-OCOO-, habrá 0.64/2=0.32 grupos carbonato de promedio en cada molécula.

Con esa estructura promedio se calcula el peso molecular promedio como Mn=1112 g·mol⁻¹.

En la Figura 85 se muestra una estructura con Mn=1138 g·mol⁻¹ muy aproximada a la estructura promedio

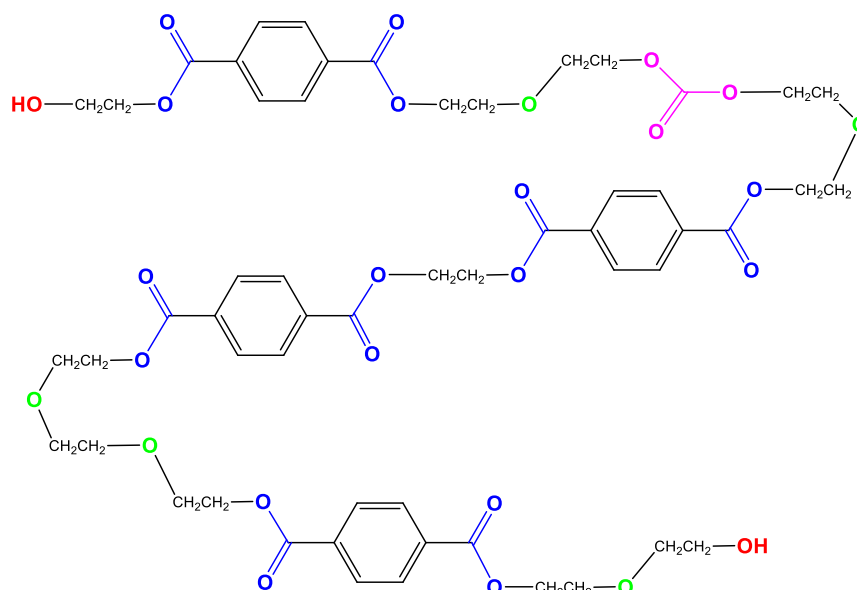


Figura 85. Estructura aproximada de una de las posibles estructuras de una cadena promedio (suponiendo un grupo carbonato en la molécula cuando en promedio hay 0.64).

La reacción del PETbotella por 48 horas produce cadenas más cortas que la reacción de PEThoja por 24 horas, con un porcentaje relativo mucho menor de grupos carbonato (27%), mucho mayor de etilenglicol esterificado por ambos extremos (240%), casi igual de unidades tereftalato (115%), menor de etilenglicol entre grupos éter (44%), mayor de terminales $-T-COO-CH_2CH_2-OH$ (168%) y menor de terminales $-O-CH_2CH_2-OH$ (74%).

El que se produzcan las mismas especies indica que el mecanismo de degradación es el mismo, y la diferencia entre las estructuras finales de las cadenas y su longitud se debe al distinto tiempo final de reacción y al distinto peso molecular inicial de las cadenas de PET.

En ambos casos, el peso molecular final promedio de los oligómeros, entre 1000 y $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ aproximadamente, los hace muy adecuados como macroglicoles para la preparación de poliuretanos termoplásticos. Este intervalo de pesos moleculares es el que se emplea en la industria comúnmente ya que es el que proporciona el mejor balance de propiedades mecánicas [33].

7.8 Polimerización de ϵ -CL con PET degradado

Se realizó la síntesis de PCL con el producto degradado de PET en 3 proporciones diferentes y dos catalizadores octanoato de estaño $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ y heptamolibdato de amonio (Hepta). Estos dos catalizadores de acuerdo a la literatura permiten obtener masas molares de PCL altas y con buenas propiedades mecánicas. Por lo tanto, al combinarlo con PETdeg se espera obtener un polímero biodegradable con masa molares altas. Posteriormente se realizó la caracterización de los productos.

7.8.1 Polimerización con Heptamolibdato de amonio

La polimerización de ϵ -caprolactona se llevó a cabo usando decamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_8[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]$ como catalizador, fue obtenido in situ en estado sólido por la descomposición térmica del heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ [35, 36]. La polimerización de PCL en masa se llevó a cabo en viales de 10 mL secado previamente. Una relación en masa de CL/PETdegradado de 5-18 y decamolibdato de amonio (30 mg) fueron añadidos y calentados con agitación constante en un baño de aceite a 150 °C por 24 horas. En la Tabla 12 se presenta la asignación de la identificación de los polímeros así como las condiciones experimentales de las síntesis

Tabla 12. Identificación y condiciones de polimerización con Hepta.

Muestra	Relación en masa CL/PET _{deg}	Relación en masa CL/Hepta	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)
PCLH ₁	18	33	130	4
PCLH ₂	9	33	130	4
PCLH ₃	5	33	130	4

La síntesis de la PCL utilizando PET degradado se caracterizó por diferentes técnicas como IR, RMN y análisis térmico.

7.8.1.2 Análisis por IR

Los espectros de FTIR de los polímeros sintetizados y de la materia prima, se presentan en la Figura 86. Las señales de vibración simétricas y asimétricas de los grupos metilenos (CH_2) que corresponden a la PCL aparecen en 2865cm^{-1} y 2945cm^{-1} , respectivamente, y la señal de vibración de estiramiento del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) aparece alrededor de 1720cm^{-1} .

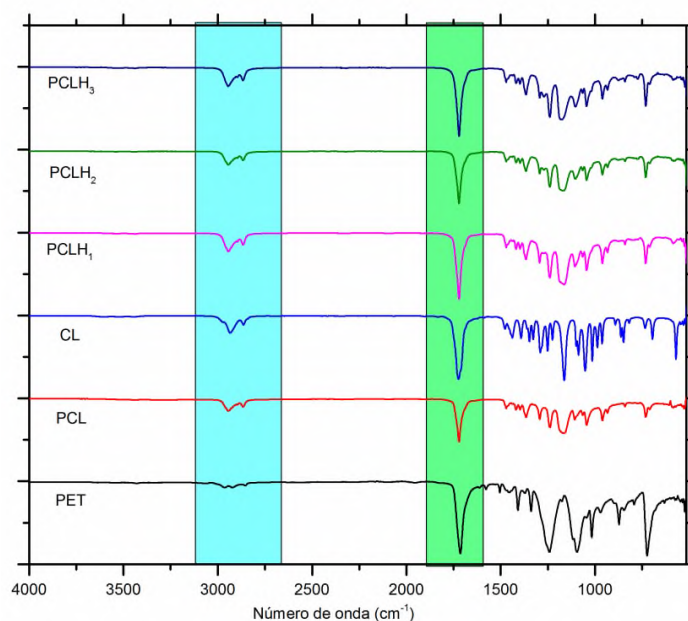


Figura 86. Espectros de FTIR de materia prima y polímeros sintetizados.

Las señales de vibración del metileno se observan tanto en el homopolímero como en los polímeros sintetizados, variando sólo ligeramente en su intensidad vibracional, tal como se observa en la Figura 87.

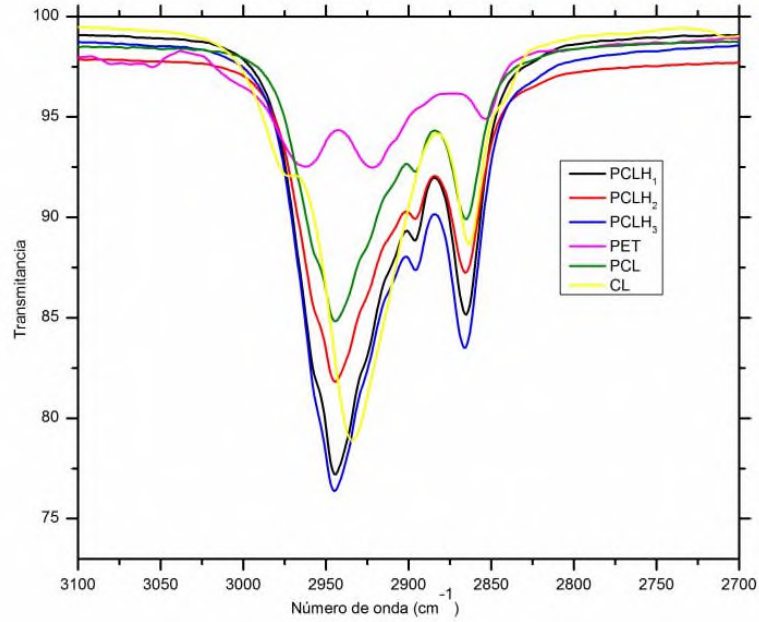


Figura 87. Ampliación de la zona de 3100-2700cm⁻¹.

Con respecto a la banda de vibración del grupo carbonilo (C=O) del PET se observa en 1715 cm⁻¹. La señal de vibración del grupo carbonilo de los polímeros sintetizados se encuentra solapada con las señales de vibración de los carbonilos del PET y de la PCL, tal como se observa en la Figura 88.

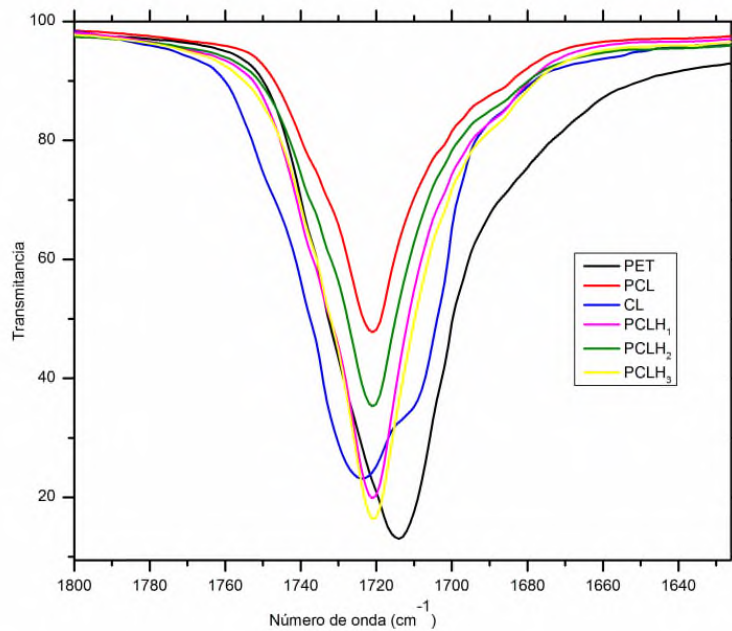


Figura 88. Ampliación de la zona de carbonilos del espectro de FTIR.

En la literatura ha sido reportado que las señales a 1293 cm^{-1} y 1164 cm^{-1} , son asignadas con las zonas cristalinas y amorfas de la PCL [61-63,65], estas señales de vibración son observadas en los polímeros sintetizados (Figura 89). Con respecto a la señal de vibración de las zonas amorfas, su intensidad disminuye conforme aumenta la cantidad de PET degradado en la síntesis. Tendencia opuesta se observa en la señal de vibración que corresponde a las zonas cristalinas de la PCL en los polímeros sintetizados, es decir, su intensidad aumenta conforme aumenta la cantidad de PET degradado en la síntesis. Estas dos tendencias indican que la presencia de PET degradado favorece la cristalinidad de la PCL en el polímero sintetizado.

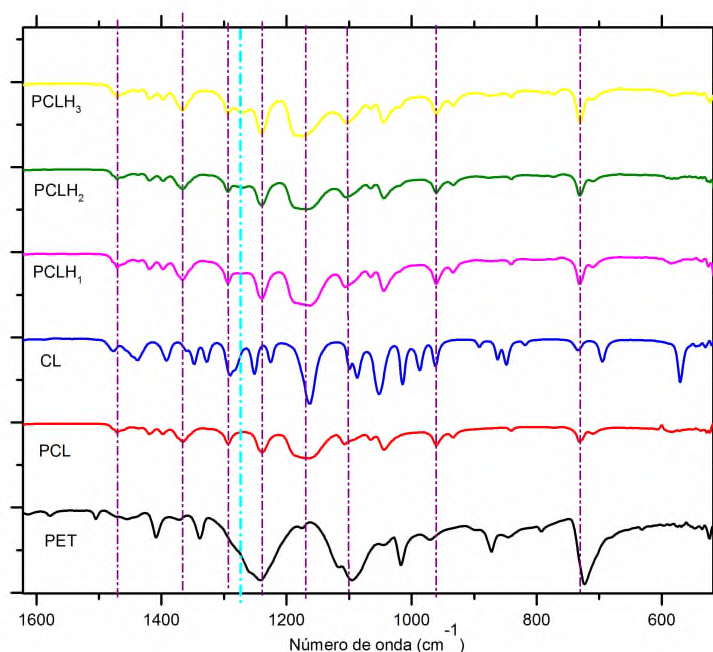


Figura 89. Ampliación de la zona de $1600\text{-}515\text{ cm}^{-1}$.

La asignación de las señales de vibración de los espectros de FTIR de los polímeros sintetizados que se presenta en la Tabla 13 coincide con lo reportado en la literatura [35].

Tabla 13. Identificación de bandas de vibración en FTIR.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración
2945	Estiramiento asimétrico CH_2
2865	Estiramiento simétrico CH_2
1719	Estiramiento carbonílicos $\text{C}=\text{O}$
1293	Estiramiento en la fase cristalina de $\text{C}-\text{O}$ y $\text{C}-\text{C}$
1240	Estiramiento asimétrico $\text{C}-\text{O}-\text{C}$
1164	Estiramiento de la fase amorfa de $\text{C}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{O}$
1190	Estiramiento $\text{O}=\text{C}-\text{O}$
1170	Estiramiento simétrico $\text{C}-\text{O}-\text{C}$
1157	Estiramiento en la fase amorfa $\text{C}-\text{O}$ y $\text{C}-\text{C}$

Del análisis llevado a cabo por FTIR se puede concluir que las señales de vibración de las PCL y del PET degradado, se encuentran en el polímero sintetizado.

7.8.1.3 Análisis térmico

El análisis térmico de la PCL sintetizada con PET degradado se llevó a cabo por medio de las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por termogavimetría (TGA).

7.8.1.3.1 DSC

En los termogramas de los polímeros sintetizados se identificó la temperatura de fusión (T_m) Figura 90.

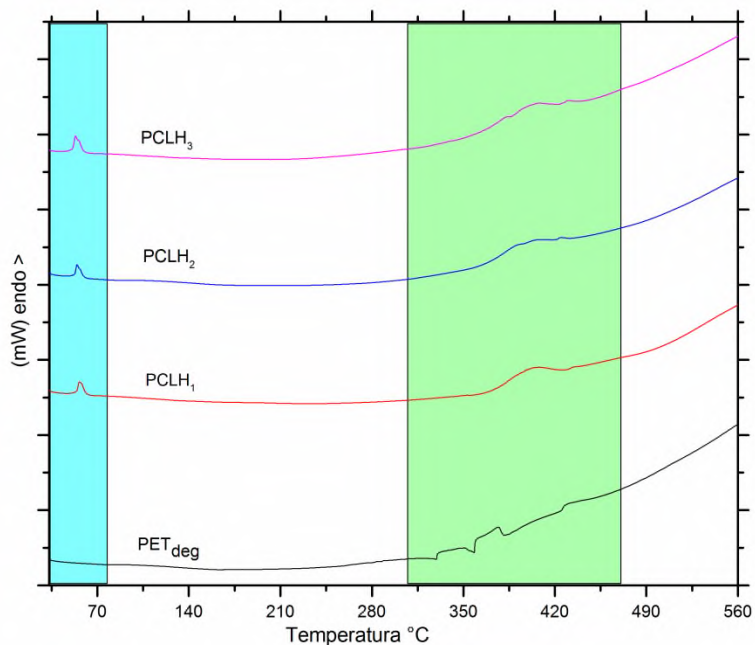


Figura 90. Termogramas de los polímeros sintetizados y PET_{degradado}.

En el intervalo de temperatura de 50°C a 60°C se observa la T_m para los tres polímeros sintetizados y para el caso del PET_{deg} no presentó T_m . Mientras que la temperatura de degradación de los polímeros sintetizados y el PET_{deg} se observa en el intervalo de temperatura de 300°C a 460°C. En la Figura 91 se presenta la segunda derivada de la temperatura de fusión de los polímeros sintetizados.

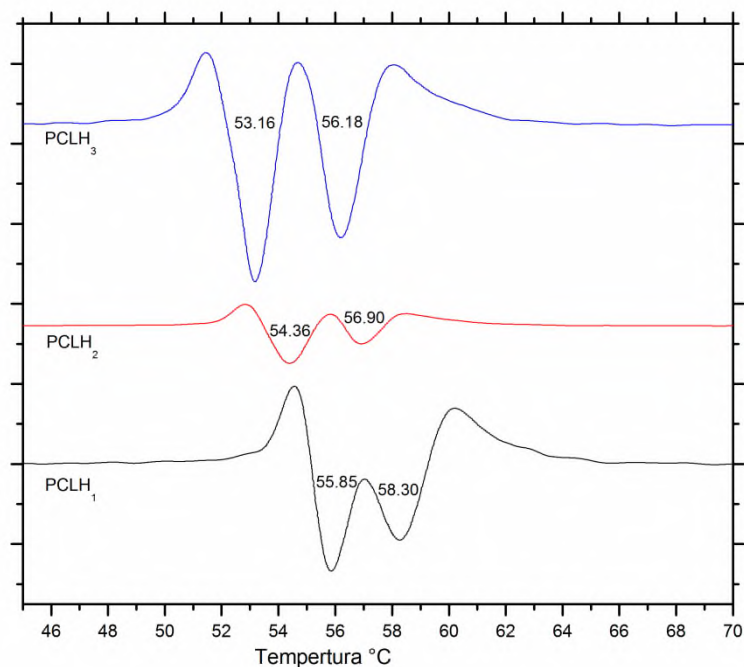


Figura 91. Segundas derivadas de la zona de temperatura de fusión (T_m) de los polímeros sintetizados.

El polímero PCLH₁ tiene mayor valor de temperatura de fusión (55.85°C y 58.30°C) en comparación a los otros dos polímeros, 56.90°C y 54.36°C para PCLH₂ y para PCLH₃ 56.18°C y 53.16°C. Este resultado indica que el valor de la masa molar de los polímeros sintetizados tiene la siguiente tendencia PCLH₁> PCLH₂> PCLH₃ y esto concuerda con los resultados obtenidos por RMN. Por otra parte, los dos picos de la temperatura de fusión observada en cada uno de los polímeros se deben a que se formaron dos cadenas con diferente tamaño y masa molecular, durante la polimerización de la CL con PET_{deg}. Esto indica que la PCL al unirse con el PET degradado provoca la disminución de su estabilidad térmica. En ambas cadenas se espera tengan el mismo arreglo cristalino. En conclusión, la estabilidad térmica de la PCL está en función de la cantidad de PET degradado usada en la síntesis de este polímero.

7.8.1.3.2 TGA

El análisis térmico por termogravimetría de los polímeros sintetizados se presenta la Figura 92.

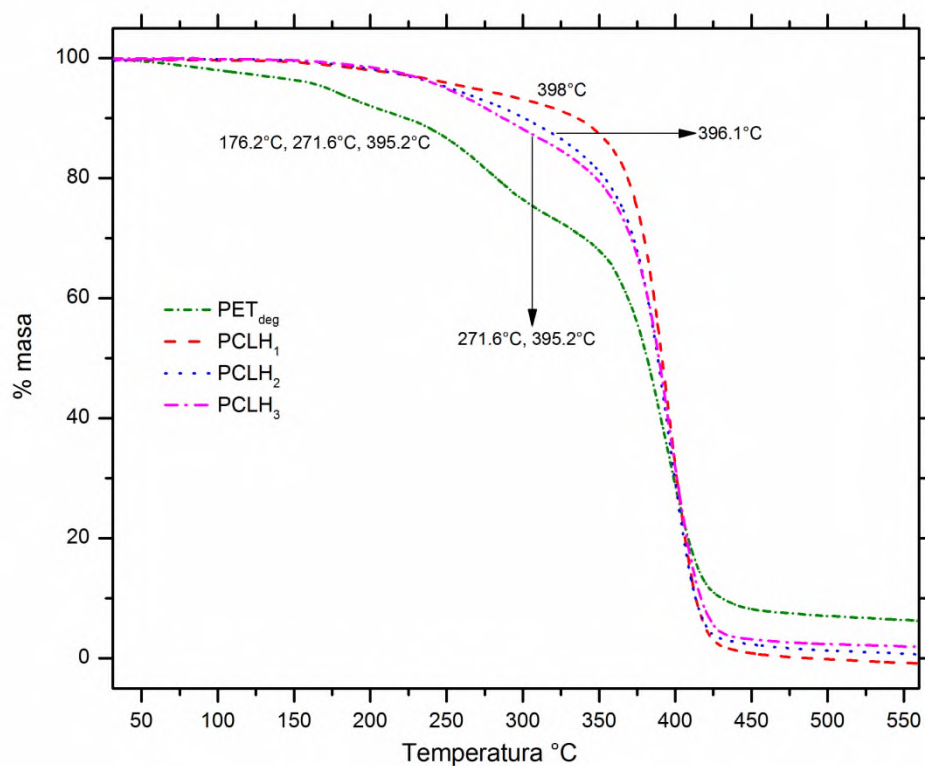


Figura 92. Análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros sintetizados y la materia prima.

En el termograma se observa que los tres polímeros sintetizados presentan una estabilidad térmica similar hasta una temperatura de 249°C. Arriba de esta temperatura el porcentaje de pérdida de masa disminuye de forma diferente para cada uno de los polímeros, sin embargo, esta disminución se hace más acentuada cuando aumenta la concentración de PETdeg en la síntesis de la PCL. Por otra parte, el polímero PCLH₃ y PET_{deg} presentaron una similitud en dos temperaturas de descomposición, la primera ocurre a 271.6°C y la segunda en 395.2°C. Para una mejor visualización de estas coincidencias en la Figura 93 se presenta el termograma con las primeras derivadas de estas dos muestras.

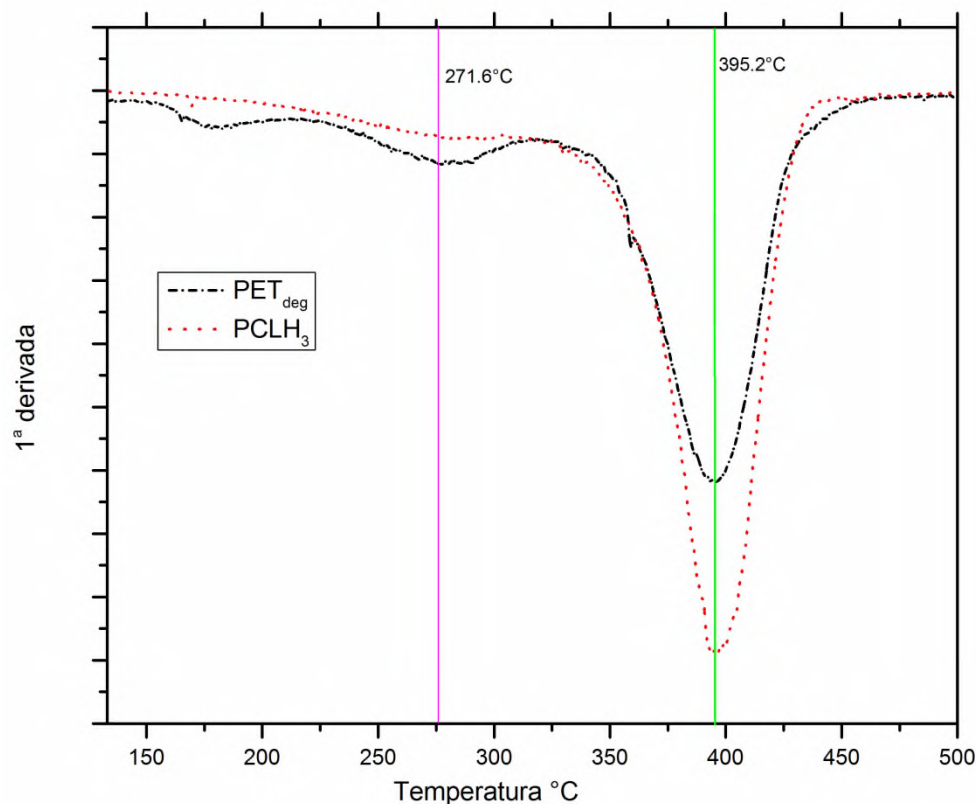


Figura 93. . Primera derivada del termograma de PETdegradado y PCLH₃.

La intensidad de la primera señal a 271.6°C es menor en el polímero PCLH₃ debido a que este tiene menor cantidad de PET_{deg}. Esta temperatura corresponde a la descomposición de oligoméros de PET formados de manera *in situ* en la degradación del PET y que reaccionaron durante la polimerización de la ϵ -caprolactona. Estos oligoméros del PET ya han sido reportados en la literatura [55] y la señal de descomposición a 165°C también corresponde a estos. La señal a 395.2°C corresponde a la temperatura de degradación del BHET y de la PCL. En el caso del polímero PCLH₃ se observa una mayor intensidad de esta señal, esto se debe a que se encuentran sobrelapadas la degradación del BHET con la degradación de la PCL como consecuencia de su enlace químico. La señal de degradación del PET a 165°C. La masa residual de los polímeros sintetizados es prácticamente nula. Mientras que la masa residual del PET_{degradado} es de aproximadamente el 8%. En la Tabla 14 se indican los resultados por TGA.

Tabla 14. Análisis térmico de la PCL-PETdeg

Muestra	Temperatura de descomposición del BHET (°C)	Temperatura de descomposición del PCL-PET _{deg} (°C)
PCLH ₁	-	398.0
PCLH ₂	-	396.1
PCLH ₃	271.6	395.2
BHET	176.2, 271.6, 395.2	-
PCL*	-	407.67

*[64]

Estos resultados indican que los polímeros sintetizados son materiales que se degradan más fácil que la PCL.

7.8.1.4 Análisis RMN ¹H y ¹³C

El análisis de RMN de los polímeros sintetizados se llevó a cabo utilizando cloroformo deuterado (CDCl₃) como disolvente, en la Figura 94 se presentan los espectros de protón.

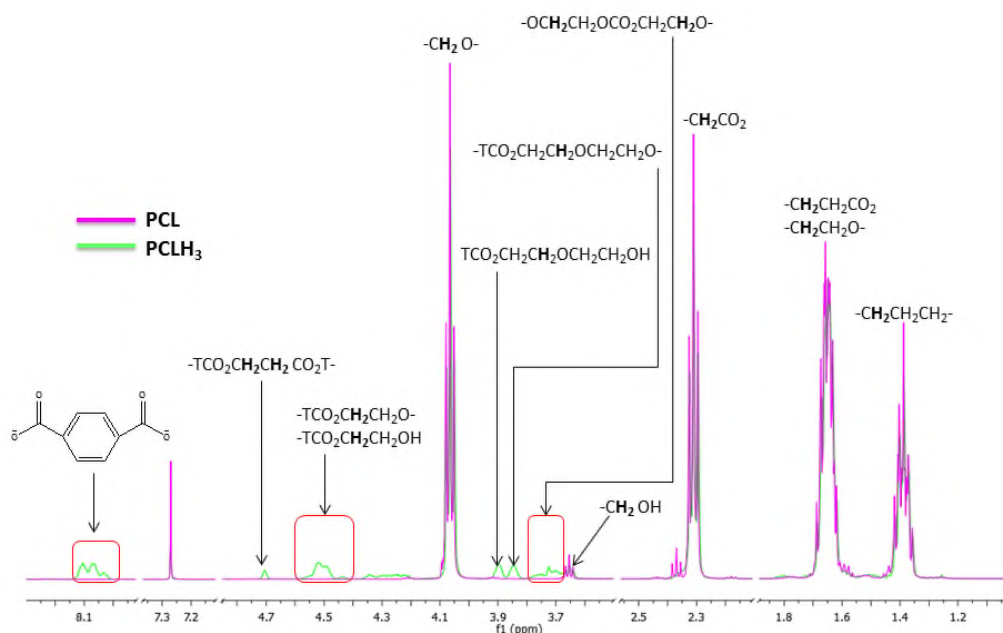


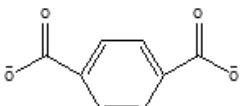
Figura 94. Espectros de ^1H RMN de la PCL y PCLH₃.

Los desplazamientos químicos del espectro de protón de la PCL (morado) están sobrepuestos con los del espectro de protón de la PCLH₃ (verde), y estos son:

Los desplazamientos químicos del espectro de protón de la PCL (morado) están sobrepuestos con los del espectro de protón de la PCLH₃ (verde). La señal en 1.40 ppm que corresponde a los protones del grupo metileno de la PCL (-CH₂CH₂CH₂-) en 1.67 ppm se encuentra solapadas con las señales de las cadenas de los grupos metilenos del PET degradado (-CH₂CH₂CO₂y -CH₂CH₂O-). El desplazamiento químico a 2.30 ppm corresponde al protón del metileno unido al grupo carbonilo (-CH₂CO₂-) de la PCL. En 3.64 ppm se encuentran los protones del metileno unido a un grupo hidroxilo (-CH₂OH) de la PCL y esta señal encuentra solapada con los grupos hidroxilos del almidón que no reaccionaron. La señal en 4.06 ppm se asignó para los protones del metileno base oxígeno (-CH₂O-) de la PCL y del PET degradado. Por otra parte, se identificaron los desplazamientos químicos de los grupos metilenos que corresponden a las especies químicas OCH₂CH₂OCO₂CH₂CH₂O-, -OCH₂CH₂O- y -OCH₂CH₂OH, del PET degradado, en el intervalo de 3.55-3.8 ppm. Mientras que las señales de los protones de las especies TCO₂CH₂CH₂OCH₂CH₂O-, TCO₂CH₂CH₂OCH₂CH₂OH, TCO₂CH₂CH₂O-,

TCO₂CH₂CH₂OH y TCO₂CH₂CH₂CO₂T aparecen en 3.84ppm, 3.89ppm, 4.4ppm, 4.69ppm y 8.13ppm, respectivamente (T=tereftalato). En la Tabla 15 se presentan los resultados de RMN.

Tabla 15. Desplazamiento químico de ¹H RMN de las especies presentes en el polímero sintetizado.

Estructura química	Desplazamiento químico (ppm)
(-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -)	1.40
(-CH ₂ CH ₂ CO ₂)	
(-CH ₂ CH ₂ O-)	1.67
(-CH ₂ CO ₂ -)	2.30
(-CH ₂ OH)	3.64
(-CH ₂ O-)	4.06
(-OCH ₂ CH ₂ OCO ₂ CH ₂ CH ₂ O-)	
(-OCH ₂ CH ₂ O-)	3.55-3.8
(-OCH ₂ CH ₂ OH)	
(-TCO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O-)	3.84
(-TCO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH)	3.89
(-TCO ₂ <u>CH₂</u> CH ₂ O-)	
(-TCO ₂ <u>CH₂</u> CH ₂ OH)	4.4-4.6
(-TCO ₂ <u>CH₂CH₂</u> CO ₂ T-)	4.69
	8-8.13

En cuanto al análisis del espectro por ¹³C RMN, los resultados se presentan a continuación. En el espectro de carbono de la Figura 95 se observan las coincidencias en los desplazamientos químicos de las señales de la PCL (azul) y del polímero sintetizado PCLH₃ (rojo), donde la señal en 173.5 ppm corresponde al carbono del carbonilo del grupo éster (-CO₂CH₂-).

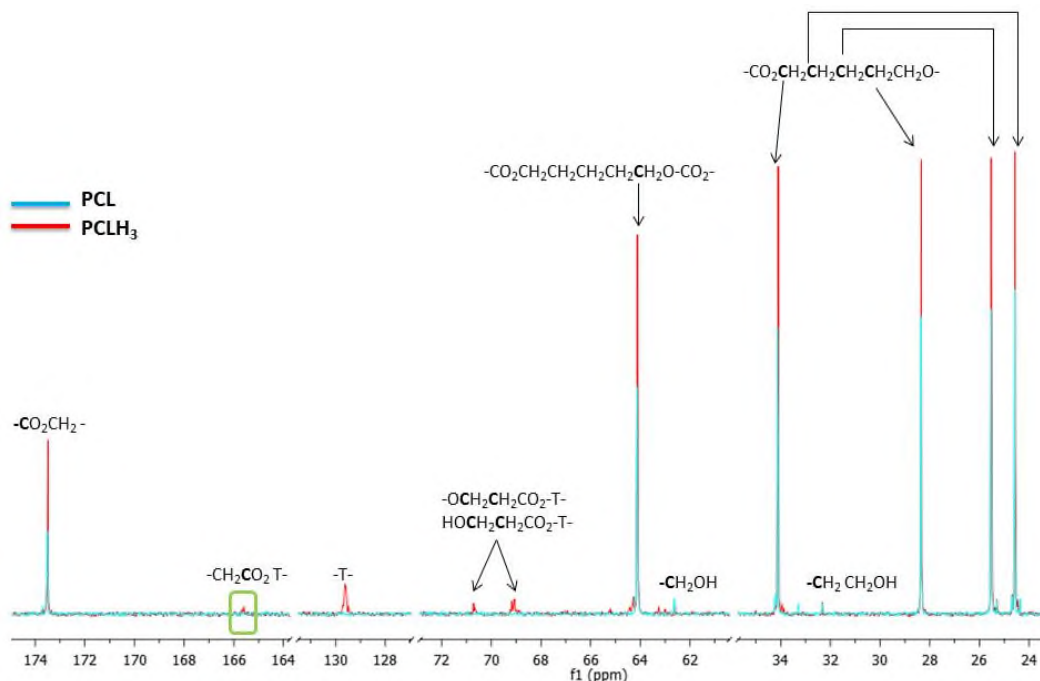
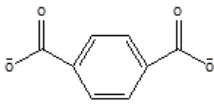


Figura 95. Espectros de ^{13}C RMN de la PCL y PCLH₃.

La señal de la PCL que aparece en 64.13 ppm corresponde a los metilenos base oxígeno unido a un grupo carbonilo ($-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}_2-$). La señal a 62.61 ppm corresponde al metileno unido a un grupo terminal ($-\text{CH}_2\text{OH}$) y la señal en 32.33 ppm pertenece al metileno de la especie $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Los desplazamientos químicos en 34.11 ppm, 28.35 ppm, 25.52 ppm y 24.56 ppm, corresponden a los metilenos de la especie $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$. Cabe señalar que estos desplazamientos químicos de la PCL tanto en el homopolímero como en el polímero sintetizado coinciden con los reportados en la literatura [36]. Los desplazamientos químicos del PET degradado a 69.10 ppm, 70.72 ppm y 129.65 ppm corresponden a los metilenos de las especies $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{T}-$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{T}-$ y al carbono del anillo aromático del tereftalato ($-\text{T}-$), respectivamente. La señal del grupo carbonilo de las cadenas de PET degradado aparece en 173.7ppm, mientras que el desplazamiento químico a 165.59 ppm corresponde al carbono del carbonilo de la PCL unido por un extremo al tereftalato ($-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{T}-$). En la Tabla 16 se indican los desplazamientos químicos del carbono del polímero sintetizado.

Tabla 16. Desplazamiento químico de ^{13}C RMN de las especies del polímero sintetizado.

Estructura química	Desplazamiento químico (ppm)
(-CO ₂ CH ₂ -)	173.5
(-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-CO ₂ -)	64.13
(-CH ₂ OH)	62.61
(-CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O-)	34.11, 28.35, 25.52, 24.56
(-CH ₂ CH ₂ OH)	32.33
(-CH ₂ CO ₂ T-)	165.59
	129.65
(-OCH ₂ CH ₂ CO ₂ -T-)	70.72
(HOCH ₂ CH ₂ CO ₂ -T-)	69.10

A partir de los resultados de FTIR y RMN se propone una estructura química en la Figura 96 para el polímero sintetizado.

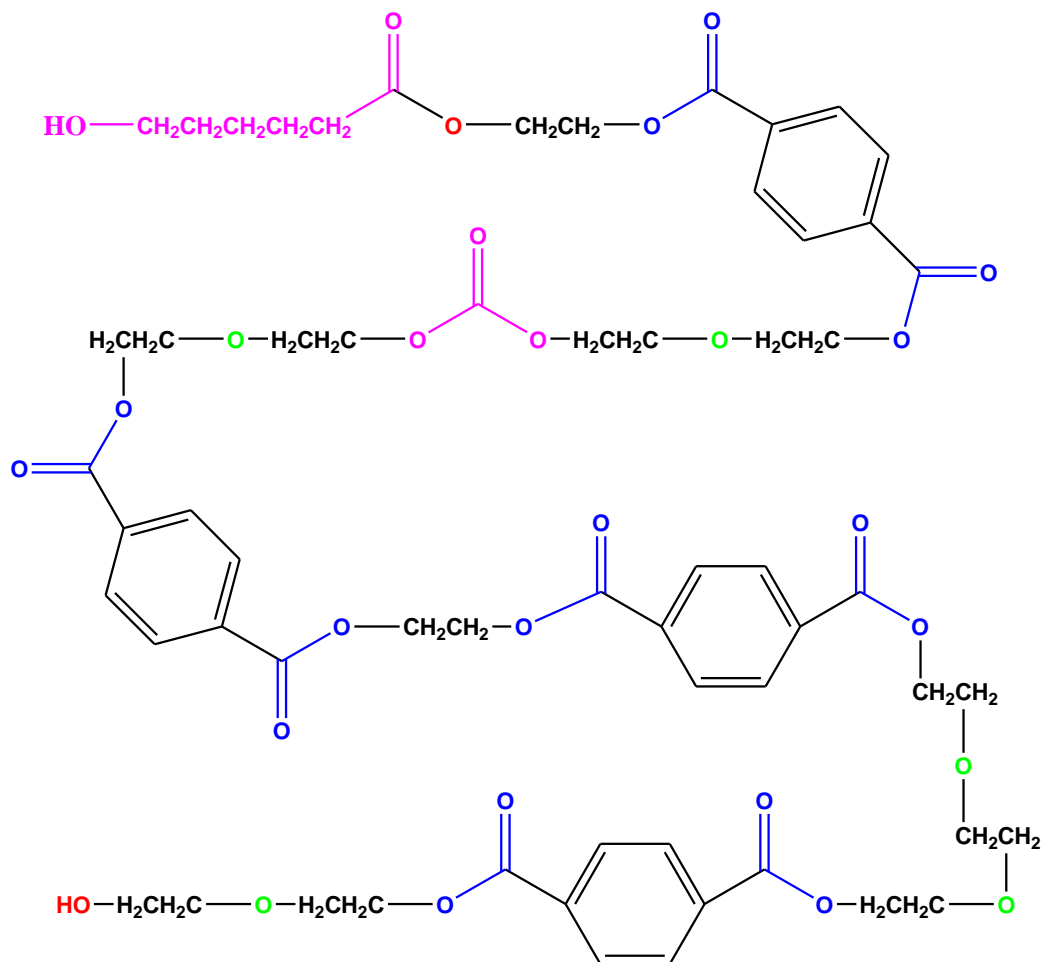


Figura 96. Estructura del polímero sintetizado PCLH₃.

Estos resultados indican, que se llevó a cabo la polimerización de la CL sobre el producto de PET degradado. Por otra parte, relacionando las tendencias observadas en los espectros de FTIR, cristalinidad y amorfas, con esta estructura propuesta, se puede predecir que al aumentar la cantidad de PET degradado como grupo terminal de la PCL favorece a que las cadenas se alineen o se ordenen en comparación donde hay menor cantidad de PET degradado, un ejemplo similar sería al intentar colocar de manera vertical clavos que tiene sus dos extremos puntiagudos (menor cantidad de PET) en comparación con aquellos que tienen una base plana y una puntiaguda (mayor cantidad de PET). Por otra parte, para calcular la masa molar de la PCL en el polímero sintetizado se utilizó la metodología propuesta por Báez y colaboradores [31], los cuales utilizan la fórmula:

$$DPn = \frac{\frac{I_{pol}}{n^{\circ} H_{pol}}}{\frac{I_{ter}}{n^{\circ} H_{ter}}} + 1 \quad (19)$$

Donde, I_{pol} hace referencia al valor de la integral del área bajo la curva para la señal del polímero, $n^{\circ} H_{pol}$ es el número de protones que contribuyen a la señal del polímero, I_{ter} es el valor de la integral del área bajo la curva para la señal del grupo terminal y $n^{\circ} H_{ter}$ es el número de protones que contribuyen a la señal del grupo terminal, obteniendo un valor de DPn igual a 23. En la Figura 97 se muestran estas integrales.

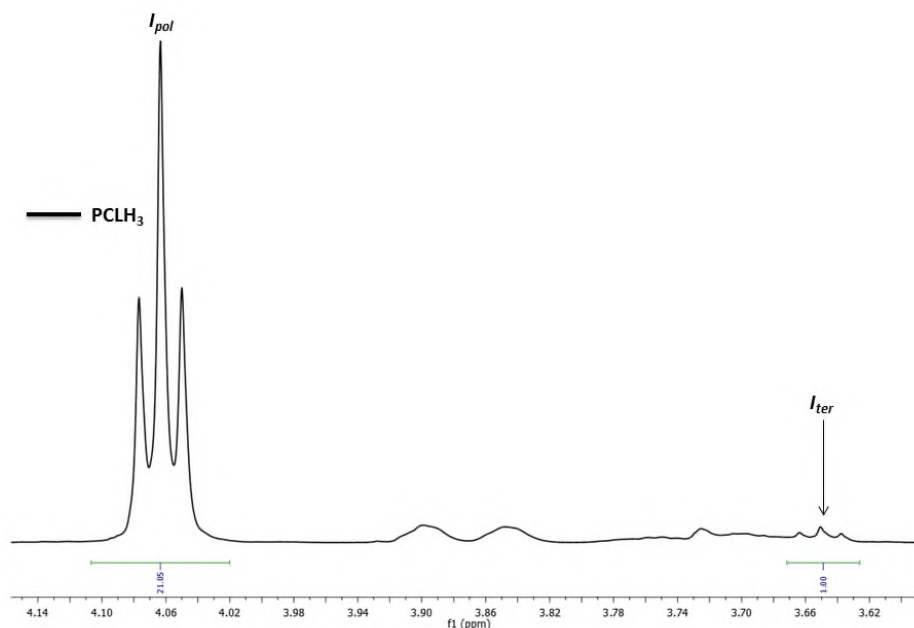


Figura 97. Integrales de las señales del polímero y el monómero en $PCLH_3$.

A partir de este valor de grado de polimerización en número y la fórmula

$$M_n = DPn \times PM_{mon} + PM_{PETdeg} \quad (20)$$

donde DPn es el grado de polimerización promedio en número, M_{mon} es la masa molar de la unidad repetitiva de la PCL (114.114g/mol) y M_{PETdeg} es la masa molar del PET degradado que está presente en la cadena del polímero sintetizado, esta última masa molar se determinó usando la metodología propuesta en la literatura

se calculó la masa molar del polímero sintetizado, la cual fue de 3532 Da. Este valor de la masa molar podría considerarse pequeño, sin embargo, este hecho resalta su importancia potencial como un material funcional para mejorar las características fisicoquímicas de otros polímeros, ya sea por una interacción física o un enlace químico o una reacción de entrecruzamiento, dado que en su estructura química hay grupos hidroxilos y carbonilos, los cuales representan sitios reactivos.

El grado de conversión (α) de monómero (CL) a polímero sintetizado se utilizó a partir del espectro de $^1\text{HRMN}$ del polímero sintetizado y la ecuación propuesta en la literatura [35].

$$\alpha = 1 - \frac{f_{\text{monómero}}}{f_{\text{monómero}} + f_{\text{polímero}}} = \% \text{conversión} \quad (21)$$

donde $f_{\text{monómero}}$ y $f_{\text{polímero}}$ son las integrales del área bajo la curva de la señal del monómero a 4.49 ppm y del polímero a 4.06 ppm, respectivamente. Las cuales se muestran en la Figura 98.

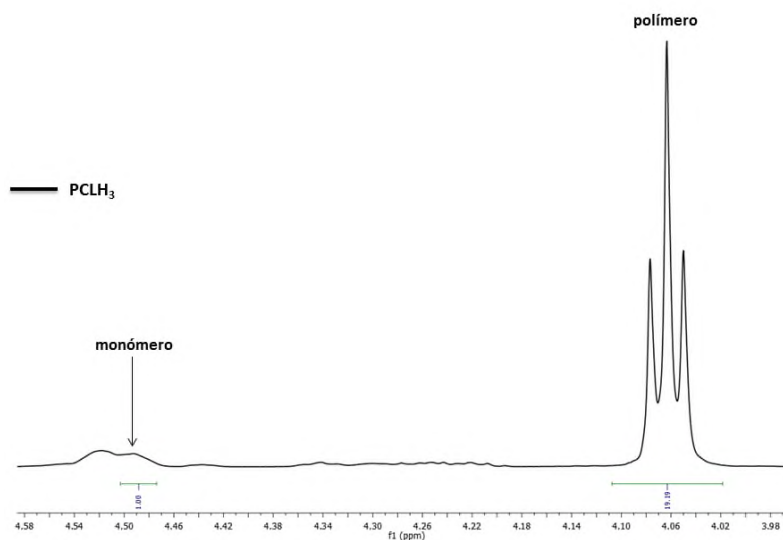


Figura 98. Integrales de las señales de polímero y monómero para calcular el grado de conversión en PCLH_3 .

El grado de conversión del polímero sintetizado fue del 95%. Este valor de grado de conversión es relativamente alto, por lo cual, la síntesis de este polímero por este procedimiento es buena. Por lo tanto se puede concluir que se sintetizó la PCL utilizando PET degradado.

7.8.1.5 Análisis por difracción de rayos X

El efecto de la relación en masa de PET degradado sobre la polimerización in situ de la PCL se presenta en los difractogramas de la Figura 99.

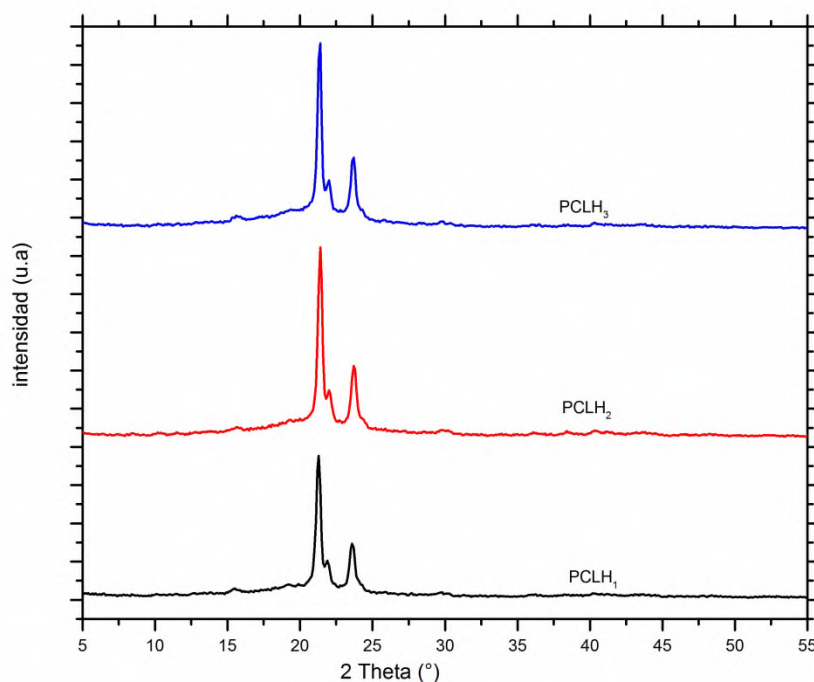


Figura 99. Patrones de difracción de los polímeros sintetizados.

En los difractogramas se distinguen los picos de difracción característicos de la policaprolactona (PCL), los cuales se generaron a los ángulos $2\theta=21.3^\circ$, 21.6° y 23.6° , estos picos de la PCL son característicos de este poliéster de acuerdo a lo reportado en la literatura [64]. En los difractogramas se observó un incremento en la intensidad de los picos al aumentar la relación en masa de CL/PET degradado. Esto significa que la cristalinidad del polímero sintetizado no se favorece con la presencia de PET degradado esto explica el resultado de su estabilidad térmica. Es sabido que un polímero cristalino es más estable térmicamente comparado con el mismo polímero pero amorfo y los polímeros sintetizados con PET degradado son poliésteres semicristalinos.

7.8.2 Polimerización utilizando Sn(Oct)₂

En base a los resultados de la sección 7.2.1, se realizó la polimerización utilizando como catalizador octanoato de estaño Sn(Oct)₂. En la Tabla 17 se presentan las condiciones de polimerización.

Tabla 17. Polimerización de CL con PET degradado.

Muestra	Relación en masa CL/PD _{PET}	Relación en masa CL/Sn(Oct) ₂	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)
PDSn ₁	18	16	120	24
PDSn ₂	9	16	120	24
PDSn ₃	5	16	120	24

7.8.2.1 Análisis por RMN ¹H y ¹³C

El análisis por ¹H RMN se realizó para los tres polímeros sintetizados, y en las Figuras 100, 101 y 102 se presentan los espectros así como la asignación de los desplazamientos químicos para las especies químicas presentes en cada muestra.

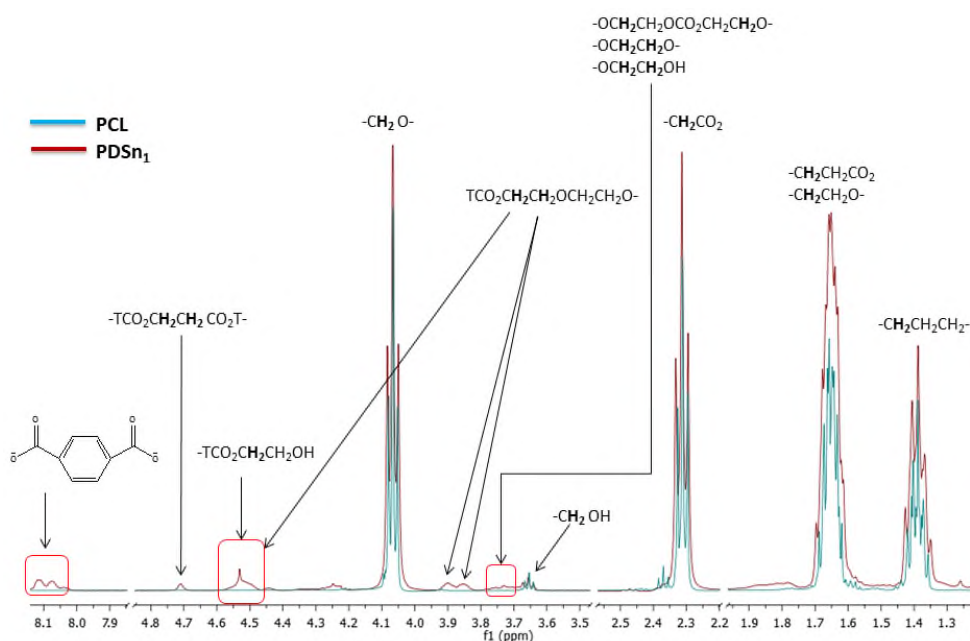


Figura 100. Espectros de ¹H RMN de la PCL y PDSn₁ en CDCl₃.

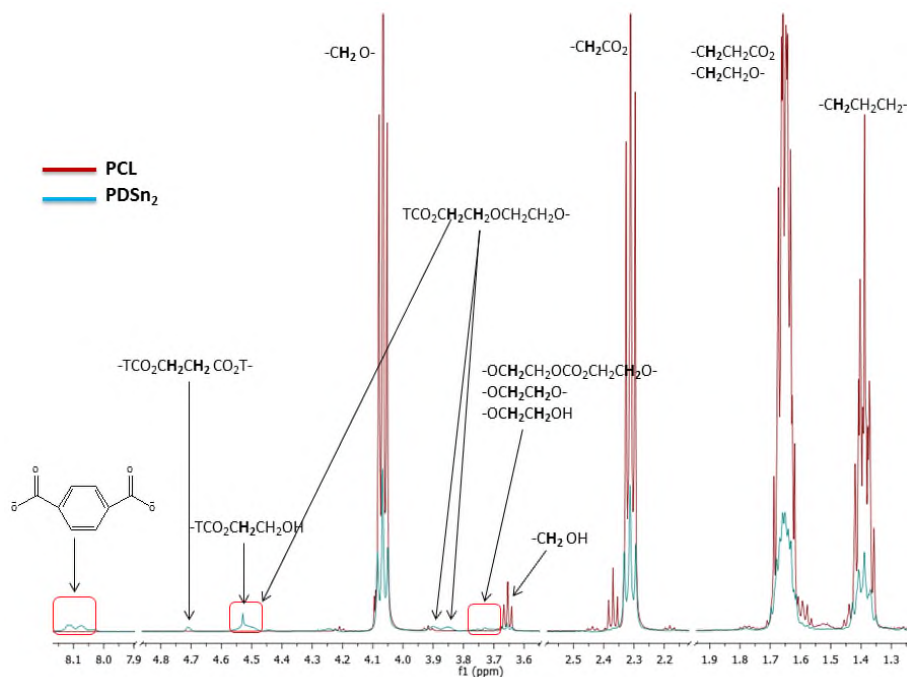


Figura 101. Espectros de ^1H RMN de la PCL y PDSn_2 en CDCl_3 .

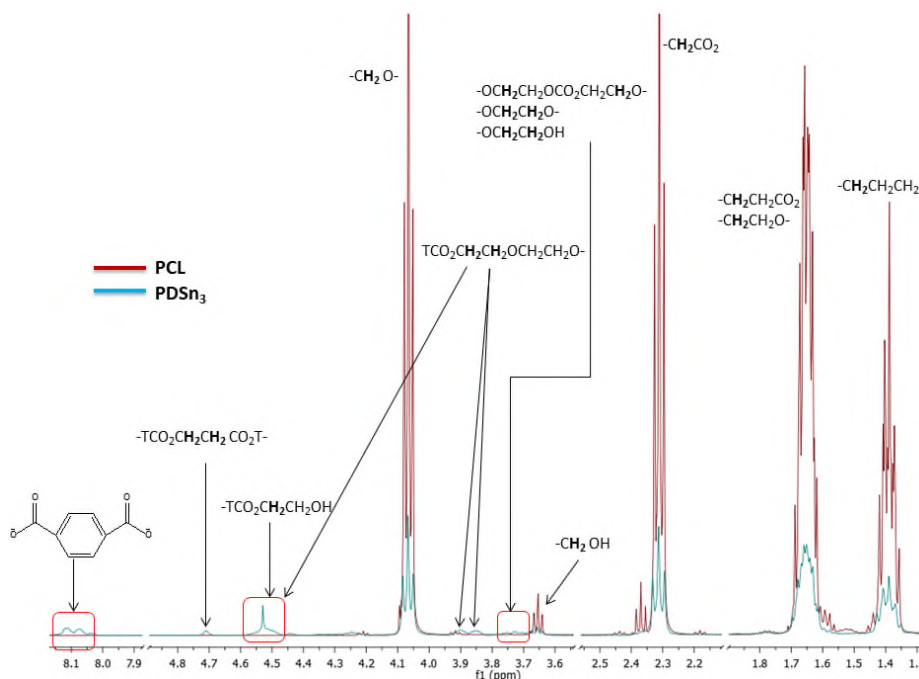


Figura 102. Espectros de ^1H RMN de la PCL y PDSn_3 en CDCl_3 .

En cada uno de los espectros se identificaron las especies químicas presentes y se concluye que estas son las mismas en las tres muestras, sin embargo estas varían en la intensidad de la señal de la PCL esto es debido a la concentración de la PCL de acuerdo a la Tabla 17.

En base a estos resultados y comparados con los de la sección 7.8.1, se concluye que por esta metodología también se polimeriza la PCL cuando se adiciona PET degradado y tendría la misma estructura química propuesta.

En cuanto a la comparación de los métodos, utilizando el catalizador Heptamolibdato de amonio, se requiere menores tiempos de polimerización y además tiene la ventaja de que este se puede recuperar fácilmente y con el iniciador octanoato de estaño $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, este no se recupera al finalizar el proceso de polimerización.

8.- CONCLUSIONES

Con la caprolactona y el PET degradado se logró la obtención de un nuevo material polimérico, utilizando dos catalizadores diferentes que este trabajo fueron heptamolibdato de amonio y octanoato de estaño, se obtuvieron materiales poliméricos sin diferencias estructurales.

En la reacción de carbonato de etileno con KOH se producen cadenas cortas de oligómeros de aproximadamente 800 g/mol por la apertura de anillo del EC en un 33% aproximadamente debido a la descarboxilación parcial de este. El estudio de la reacción de BHET con EC se obtiene etilen glicol y oligómeros de poliéster que desaparecen para formar cadenas de poliéter. Además, la presencia de KOH como catalizador cambia completamente los productos resultantes y provoca una rápida condensación de oligómeros de PET, los cuales son hidrolizados hasta desaparecer completamente para formar otros oligómeros de poliéster. Los análisis de la estructura química nos permitió conocer las estructuras de algunos oligómeros difuncionales con masa molar de 1100 g/mol aproximadamente, los cuales están compuestos de pequeñas cadenas de poliéster, algunas moléculas de dietilen glicol unidos a anillos tereftálicos con un contenido residual de grupos carbonato.

Durante la reacción, una proporción de EC fue atacado por oligómeros de poliéster incrementando hasta un máximo y fue disminuyendo hasta desaparecer completamente. Al mismo tiempo el EC se descarboxiló para producir cadenas cortas de poliéter que incrementaron con el tiempo y sustituyeron las moléculas de etilen glicol en nuevas cadenas de poliéster.

La degradación de PET (hoja) con EC y KOH demostró que en la hidrólisis fue el mismo mecanismo durante 8 horas de reacción con una gran disminución en el peso molecular y la presencia de algunas cadenas cortas de poliéter, principalmente etilen glicol. De 8 a 12 horas de reacción los grupos carbonatos se incorporaron en la cadena de oligómeros y las cadenas cortas de poliéter sustituyeron a las moléculas de etilen glicol entre el anillo tereftálico sin un cambio significativo en el peso molecular. De 12 a 24 horas se formaron oligómeros pero con pocos cambios en la masa molar. Los análisis de la estructura química por

resonancia indican que está compuesta de oligómeros difuncionales con masa molar de aproximadamente 2000 g/mol con cadenas de poliéter cortas, principalmente dietilen glicol unidos a anillos tereftálicos con un significativo contenido de grupos carbonato.

La degradación de una botella de PET con EC y KOH en las mismas condiciones pero con tiempos más largos producen un líquido viscoso compuesto de oligómeros de poliéster difuncionales con las mismas especies químicas que el PET (hoja) pero con menor peso molecular de aproximadamente 1100 g/mol y mucho menos contenido de grupos carbonatos.

El polímero obtenido de la polimerización de CL con producto degradado del PET utilizando un catalizador (Heptamolibdato de amonio) y un iniciador (octanoato de estaño), se caracterizó por diferentes técnicas instrumentales. El análisis por FTIR confirmó la presencia de los grupos funcionales de la policaprolactona y de los oligómeros del PET. El desplazamiento químico obtenido por RMN a 165.59 ppm correspondió al carbono del carbonilo de la PCL unido al tereftalato (**-CH₂CO₂T-**) del PET degradado. Por lo que, se concluye que se llevó a cabo satisfactoriamente la polimerización de la CL con PET degradado obteniéndose como resultado cadenas poliméricas de PCL-PET_{degradado}. Los resultados indicaron que el uso del octanoato de estaño o heptamolibdato de amonio en la síntesis de este polímero dan lugar a la misma estructura química. El análisis térmico por DSC y TGA, del polímero PCL-PET_{degradado} es más susceptible a una degradación térmica cuando aumenta la concentración del PET degradado en la síntesis de este polímero. El análisis por difracción de rayos X mostró que el polímero PCL-PET_{degradado} es un material más amorfo en comparación con la PCL.

Finalmente comparando los dos métodos de polimerización se concluye que, utilizando el catalizador Heptamolibdato de amonio se requiere menores tiempos de polimerización y además tiene la ventaja de que este se puede recuperar fácilmente, mientras que con el iniciador octanoato de estaño Sn(Oct)₂, este no se recupera al finalizar el proceso de polimerización ya que este queda como grupo terminal además se requieren mayores tiempos de polimerización.

La estructura química de los productos resultantes de la degradación de PET, de la reacción de BHET con EC y KOH y los polímeros sintetizados con CL y PET degradado, los hacen candidatos para ser utilizados como macroglicoles para la preparación de otros polímeros termoplásticos como poliésteres, polisacáridos y poliuretanos por mencionar algunos.

9.- PERSPECTIVAS

- A) Obtener películas del polímero PCL-PET_{degradado}
- B) Realizar pruebas de biodegradabilidad al polímero PCL-PET_{degradado}
- C) Realizar las pruebas mecánicas al polímero PCL-PET_{degradado} y compararlos con la PCL para conocer las ventajas y/o desventajas que el PET degradado le proporciona a la PCL.
- D) Llevar a cabo mezclas o reacciones químicas del polímero sintetizado con otros materiales como polisacáridos, poliuretanos, poliésteres para ampliar su campo de aplicación.

10.- REFERENCIAS

1. Wojciech B. J. (2015). Thermal utilization (treatment) of plastic waste. *Energy*, 90, 1468-1477.
2. Panda A. K., Singh R. K., Mishra D. K. (2010). Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: a suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products a world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 233-248.
3. Avella M., Bonadies E., Martuscelli E., Rimedio R. (2001). European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation. *Polymer testing*, 20(5), 517-521.
4. Hosseini S. S., Taheri, S., Zadhoush A., Mehrabani-Zeinabad A. (2007). Hydrolytic degradation of poly (ethylene terephthalate). *Journal of applied polymer science*, 103(4), 2304-2309.
5. <http://anipac.org.mx/>. Consultado 11/Nov/2017.
6. Vikas M., Dwarakish G.S. (2015). Coastal Pollution: A Review. *Aquatic Procedia*, 4, 381-388.
7. Raynor G. S. (1978). Effects on atmospheric diffusion of meteorological processes in coastal zones. In *Air Quality Meteorology and Atmospheric Ozone*. ASTM International.
8. Selke S. (1996). Biodegradation and packaging 2^a ed. Pira International Reviews.
9. Spaseska D., Civkaroska M. (2010). Alkaline Hydrolysis of Poly (Ethylene Terephthalate) Recycled from the Post consumer Soft-Drink Bottles. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45(4), 379-384.
10. Jun H. S., Kim B. O., Kim Y. C., Chang H. N., Woo S. I. (1994). Synthesis of copolyesters containing poly (ethylene terephthalate) and poly (ϵ -caprolactone) units and their susceptibility to *Pseudomonas* sp. lipase. *Journal of Polymers and the Environment*, 2(1), 9-18.
11. Al-Sabagh A. M., Yehia F. Z., Eshaq G., Rabie A. M., ElMetwally A. E. (2016). Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 53-64.

12. Ramírez A., Navarro I. G., Conde Acevedo J. (2010). Chemical degradation of poly (ethyleneterephthalate). *Revista Colombiana de Química*, 39(3), 321-33.
13. Paszun D., Szychaj T. (1997). Chemical recycling of poly (ethylene terephthalate). *Industrial & engineering chemistry research*, 36(4), 1373-1383.
14. Karayannidis G. P., Achilias D. S. (2007). Chemical recycling of poly (ethyleneterephthalate). *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(2), 128-146.
15. Daubeny R. D. P., Bunn C. W., Brown C. J. (1954). The crystal structure of polyethylene terephthalate. In *Proc. R. Soc. Lond. A.* (226), 531-542.
16. Abdelaal M. Y., Sobahi T. R., Makki M. S. I. (2008). Chemical Degradation of Poly (Ethylene Terephthalate). *International Journal of Polymeric Materials*, 57,73–80.
17. Das J., Halgeri A. B., Sahu V., Parikh P. A. (2007). Alkaline hydrolysis of Poly (Ethylene Terephthalate) in presence of a phase transfer catalyst. *Indian Journal of chemical technology*, 14,173-177.
18. Rahman M., Alfaro M. (2004). Degradation of polyester geotextiles in alkaline solutions under applied loading. *57th Canadian Geotechnical Conference 5th Joint CGS/IAH-CNC Conference*.
19. Ramírez-Hernández A., Valera-Zaragoza M., Aparicio-Saguilán A., Conde-Acevedo J. (2015). Comportamiento térmico de películas de almidón de plátano con poli(etileno tereftalato) degradado. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 14(2), 513-52.
20. Herrera Reséndiz J. R. Estrada Monje A. (2012). Depolimerización de botellas de poli (tereftalato de etileno) (PET) post-consumo mediante glicólisis. I. Efecto del catalizador y del tipo de glicol. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(3).
21. Yoshioka T., Motoki T., Okuwaki A. (2001). Kinetics of Hydrolysis of PET Powder in Nitric Acid by a Modified Shrinking Core Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 75-79.

22. Merchán J. P., Ballesteros D., Jiménez I. C., Medina J. A., Álvarez, O. (2009). Estudio de la biodegradación aerobia de almidón termoplástico (TPS). *Suplemento de la RLMM*, 1(1), 39-44.
23. Chandra R. U. S. T. G. I., Rustgi R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in polymer science*, 23(7), 1273-1335.
24. Yagi H., Ninomiya F., Funabashi M., Kunioka M. (2009). Anaerobic biodegradation tests of poly (lactic acid) and polycaprolactone using new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge. *Polymer Degradation and Stability*, 94(9), 1397-1404.
25. Prakash M. S. (2013). Biodegradable polymers. *Int. Res. J. Humanit. Eng. Pharm. Sci*, 15-18.
26. Valdemar R. M. E., Villavicencio M. B., Pérez M. V. Bioplásticos y.
27. De Wilde B., Boelens J. (1998). Prerequisites for biodegradable plastic materials for acceptance in real-life composting plants and technical aspects. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3), 7-12.
28. Kyrikou I., Briassoulis D. (2007). Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(2), 125-150.
29. Fonseca C. P., Cavalcante Jr. F., Amaral F. A., Souza C. Z., Neves S. (2007). Thermal and conduction properties of a PCL-biodegradable gel polymer electrolyte with LiClO₄, LiF₃CSO₃, and LiBF₄ salts. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2, 52-63.
30. Báez J. E., Ramírez-Hernández A., & Marcos-Fernández Á. (2010). Synthesis, characterization, and degradation of poly (ethylene-b-ε-caprolactone) diblock copolymer. *Polymers for Advanced Technologies*, 21(1), 55-64.
31. Báez J. E. (2010). Cómo obtener un polímero degradable en el laboratorio: síntesis de la poli(d,l-lactida) y caracterización por RMN ¹H. *Educación química*, 21(2), 170-177.
32. Merchán J. P., Ballesteros D., Jiménez I. C., Medina J. A., Álvarez O. (2009). Estudio de la biodegradación aerobia de almidón termoplástico (TPS). *Suplemento de la RLMM*, 1(1), 39-44.

33. Báez J.E. (2006). Poli(ϵ -caprolactona), un polímero degradable: síntesis por triisopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ como iniciador. *Educación química*, 17(4), 458-463.
34. Lefèvre C., Tidjani A., Vander Wauven C., David C. (2002). The interaction mechanism between microorganisms and substrate in the biodegradation of polycaprolactone. *Journal of applied polymer science*, 83(6), 1334-1340.
35. Ramírez-Hernández A., Martínez-Richa A., (2010). Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Initiated by Decamolybdate Anion: Determination of Kinetic and Thermodynamic Parameters by DSC and $^1\text{H-NMR}$. *Journal of Applied Polymer Science*. 115, 2288–2295.
36. Baéz J. E., Martínez-Rosales M., Martínez-Richa A. (2003). Ring-opening polymerization of lactones catalyzed by decamolybdate anion. *Polymer*. 44, 6767–6772.
37. Wang S. G., Tang K. (1999). Synthesis of Poly (ethylene terephthalate)-Polycaprolactone. Block Copolymer by Direct Copolymerization. 17(3), 231-235.
38. Albertsson A. C., Varma I. K. (2003). Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. *Biomacromolecules*. 4(6), 1466-1486.
39. Schwach G., Coudane J., Engel R. Vert M. (1997). More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 35(16), 3431-3440.
40. Leenslag J. W., Pennings A. J. (1987). Synthesis of high-molecular-weight poly (L-lactide) initiated with tin 2-ethylhexanoate. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 188(8), 1809-1814.
41. Storey R. F., Sherman J. W. (2002). Kinetics and mechanism of the stannous octoate-catalyzed bulk polymerization of ϵ -caprolactone. *Macromolecules*. 35(5), 1504-1512.
42. Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., Boettcher C. (1995). Polylactones: 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study. *Polymer*. 36(6), 1253-1259.

43. Kricheldorf. H. R., Kreiser-Saunders I., Stricker A. (2000). Polylactones 48. Sn(Oct)₂-initiated polymerizations of lactide: A mechanistic study. *Macromolecules*. 33(3), 702-709.
44. Penczek S., Duda A., Kowalski A., Libiszowski J., Majerska K., Biela T. (2000). On the mechanism of polymerization of cyclic esters induced by tin (II) octoate. In *Macromolecular Symposia*. 157(1), 61-70.
45. Xi G., Lu M., Sun C. (2005). Study on depolymerization of waste poly(ethylene terephthalate) into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 87(1), 117-120.
46. Chen J. Y., Ou C. F., Hu Y. C., Lin C. C. (1991). Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) resin under pressure. *Journal of applied polymer science*. 42(6), 1501-1507.
47. Imran M., Kim B. K., Han M., Cho B. G. (2010). Sub-and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). *Polymer Degradation and Stability*. 95(9), 1686-1693.
48. Novel polyester for the packaging of comestibles. Patente US 4340721A 20 julio 1982. http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi consultado 11/nov/2017.
49. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=13739, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13739>. consultado 11/nov/2017.
50. Abraham G. A., Marcos-Fernández A., Román J. S. (2006). Bioresorbable poly(ester-ether urethane)s from L-lysine diisocyanate and triblock copolymers with different hydrophilic character. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 76(4), 729-736.
51. Marcos-Fernández, A., Abraham G. A., Valentín J. L., San Román, J. (2006). Synthesis and characterization of biodegradable non-toxic poly(ester-urethane-urea)s based on poly(ϵ -caprolactone) and amino acid derivatives. *Polymer*. 47(3), 785-798.
52. Báez J. E., Marcos-Fernández Á., Lebrón-Aguilar R., Martínez-Richa A. (2006). A novel route to α , ω -telechelic poly(ϵ -caprolactone) diols,

- precursors of biodegradable polyurethanes, using catalysis by decamolybdate anion. *Polymer*. 47(26), 8420-8429.
53. Adem E., Hernández-Sampelayo A. R., Báez J. E., Miranda J., Labrada-Delgado G. J., Marcos-Fernández A. (2017). Physical properties of biaxially oriented poly (ethylene terephthalate) irradiated at different temperatures and doses with electron beam. *Radiation Physics and Chemistry*. 130, 5-11.
54. Adem E., Burillo G., Del Castillo L. F., Vásquez M., Avalos-Borja M., Marcos-Fernández A. (2014). Polyamide-6: The effects on mechanical and physicochemical properties by electron beam irradiation at different temperatures. *Radiation Physics and Chemistry*. 97, 165-171.
55. Espinoza García K., (2016). Chemical Alternative for PET Degradation, Degree Thesis, University of Papaloapan, Oaxaca, Mexico. In spanish
56. Lee J. C., Litt M. H. (2000). Ring-opening polymerization of ethylene carbonate and depolymerization of poly (ethylene oxide-co-ethylene carbonate). *Macromolecules*. 33(5), 1618-1627.
57. Zhou J., Cheng L., Wu D. (2011). Ring-opening polymerization of ethylene carbonate using ionic liquids as catalysts. *e-Polymers*. 11(1), 883-891.
58. Yang H., Yan M., Pispas S., Zhang G. (2011). Synthesis of Poly [(ethylene carbonate)-co-(ethylene oxide)] Copolymer by Phosphazene-Catalyzed ROP. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 212(23), 2589-2593.
59. Guner F., Fazil Oglu C.N., Nasirov F., Uyanik N., Sasmaz D.A., Xursud Oglu M.M., Ivanovna M.Y., Erbay E., Uygun E. EP 2664641 A1. Method for Producing Polyethylene Carbonate with Metal Salts, November 2013.
60. Berkowitz, S. (1984). Viscosity–molecular weight relationships for poly(ethylene terephthalate) in hexafluoroisopropanol–pentafluorophenol using SEC–LALLS. *Journal of applied polymer science*, 29(12), 4353-4361.
61. Gómez-Lizárraga K. K., Flores-Morales C., Del Prado-Audelo M. L., Álvarez-Pérez M. A., Piña-Barba M. C., Escobedo C. (2017). Polycaprolactone-and polycaprolactone/ceramic-based 3D-bioploted porous scaffolds for bone regeneration: A comparative study. *Materials Science and Engineering: C*, 79, 326-335.

62. Elzein T., Nasser-Eddine M., Delaite C., Bistac S., Dumas P. (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of colloid and interface science*, 273(2), 381-387.
63. Coleman M. M., Zarian J. (1979). Fourier-transform infrared studies of polymer blends. II. Poly (ϵ -caprolactone)–poly (vinyl chloride) system. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 17(5), 837-850.
64. Ramírez-Hernández A., Mata-Mata J. L., Aparicio-Saguilán A., González-García G., Hernández-Mendoza H., Gutiérrez-Fuentes A., Báez-García, J. E. (2016). The effect of ethylene glycol on starch-g-PCL graft copolymer synthesis. *Starch/starke*, 68, 1148-1157.
65. He, Y. and Inoue, Y. (2000). Novel FTIR method for determining the crystallinity of poly(ϵ -caprolactone). *Polym. Int.*, 49: 623–626.