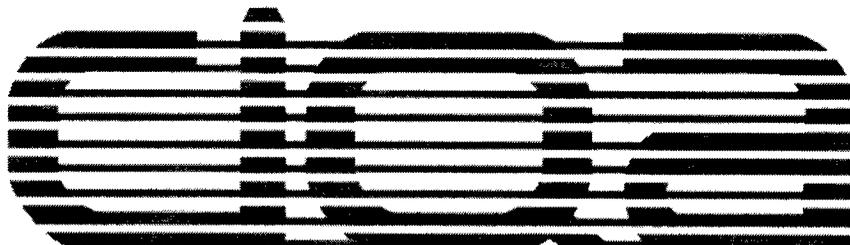


CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**“TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS EN LA
CARACTERIZACIÓN DE POLIÉSTERES INSATURADOS”**

CASO DE ESTUDIO

Presentado como requisito parcial para obtener el grado de:

**ESPECIALIZACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

Rossana Gómez Arroyo

Saltillo Coah.

Septiembre, 2004

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO TITULADO:

**“TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS EN LA
CARACTERIZACIÓN DE POLIÉSTERES INSATURADOS”**

que presenta:

Rossana Gómez Arroyo

Como requisito parcial para obtener el grado de:

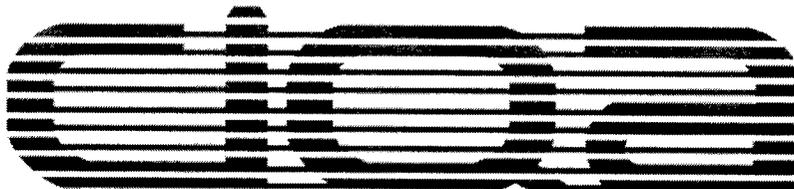
ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Opción: Química Analítica

Ha sido dirigida por:

Dr. Alfredo Rosales Jasso

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



A TRAVES DEL JURADO EXAMINADOR HACE CONSTAR QUE EL
CASO DE ESTUDIO TITULADO:

**“TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS EN LA
CARACTERIZACIÓN DE POLIÉSTERES INSATURADOS”**

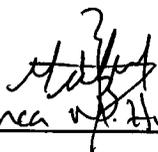
que presenta:

Rossana Gómez Arroyo

HA SIDO ACEPTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Opción: Química Analítica


M.C. Blanca P. Huerta
Evaluador




Dra. Heriberto Ruiz
Evaluador

INDICE

1. Introducción.....	1
2. Revisión Bibliográfica	3
2.1 Poliésteres Insaturados.....	3
2.2 Síntesis y Curado de Poliésteres Insaturados.....	5
2.3 Copoliésteres.....	23
3. Estado Actual del Conocimiento.....	25
3.1 Resonancia Magnética Nuclear ($^1\text{H-NMR}$).....	25
3.2 Espectroscopía de Infra-rojo (FTIR).....	47
3.3 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).....	62
3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	63
3.5 Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X (XPS).....	72
4. Áreas de Oportunidad.....	75
5. Conclusiones.....	76
6. Recomendaciones.....	77
7. Nomenclatura.....	78
8. Bibliografía.....	81

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades fisicoquímicas y la caracterización tanto de los poliésteres insaturados como de los productos intermedios que se forman durante su síntesis es de vital importancia para correlacionar el desempeño de estos con su estructura, ya que esta información es importante para el desarrollo de materiales cada vez más eficientes o para el diseño de materiales a la medida de la función que se desea que desempeñen.

Por lo anterior, es muy importante definir las características estructurales que se pueden obtener con las diferentes técnicas espectroscópicas, que pueden ser empleadas en la caracterización de materiales orgánicos poliméricos. En este caso se discuten las técnicas espectroscópicas relacionadas con la caracterización de poliésteres insaturados.

Existen bastantes antecedentes de la preparación de poliéster insaturados en los que se combinan la esterificación de dioles con diácidos para formar un poliéster saturado y que posteriormente se hace reaccionar con algún diácido insaturado. Otras metodologías hacen reaccionar desde un principio a un diácido insaturado con un diol, y otras parten de materiales poliméricos que desintegran químicamente para luego hacerlo reaccionar con combinaciones de dioles y ácidos insaturados. La metodología a seguir depende de la cantidad de dobles ligaduras que se quiera en la estructura del poliéster y, estas a su vez, dependen de la aplicación que se le quiere dar al poliéster insaturado. El nivel de insaturaciones y el tamaño de los bloques que conforman el poliéster puede ser determinado mediante la combinación de las diferentes técnicas espectroscópicas.

Una opción en la preparación de poliéster insaturados es el aprovechamiento de los desperdicios de PET. El uso extensivo del PET en el empaqueo, principalmente como botellas, obliga el desarrollo de su reciclado. Es bien sabido que el PET no es directamente un riesgo, pero su acumulación en el ambiente puede considerarse como un material nocivo. Su alta resistencia a la atmósfera y a los agentes biológicos, y su alto volumen en desperdicio genera acumulaciones significantes en el medio ambiente con el tiempo. Así que el reciclado de PET puede ser considerado vital para el medio ambiente y la economía.

La glicólisis del PET generalmente se lleva a cabo con etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG) y propilenglicol (PG).

Los dioles éster son los productos principales de la glicólisis. La estructura de estos productos está afectada principalmente por el tipo y cantidad de glicol como también de la duración de la glicólisis. Los productos obtenidos por la glicólisis con EG del PET imparten rigidez a los respectivos UPE, mientras el DEG aporta flexibilidad. Este ofrece mejor dureza al impacto en contraste con el EG.

El futuro crecimiento de las aplicaciones de polímeros va a requerir del desarrollo de una fundación científica para el control del proceso (1). Un mayor paso en la obtención de esta tecnología será el desarrollo de técnicas capaces de medir in-situ para el monitoreo del estado de curado. Varias técnicas de medición in-situ han sido desarrolladas para monitorear el ciclo completo de curado de varios polímeros, análisis ultrasónico y acústico (2-4), fibras ópticas (5,6), análisis dinámico o vibracional (7,8), fibra óptica fluorescente (9,10) y espectroscopia UV/vis (11).

La espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) es otra técnica analítica capaz de monitorear la reacción de curado de polímeros termosetting. La espectroscopia NIR ha sido previamente utilizada para el monitoreo de numerosas reacciones de polimerización incluyendo etileno (12), estireno (12,13), metilmetacrilato (12), isopreno (14) y resinas epoxicas (14) pero no en resinas multicomponentes de poliéster insaturado.

Varias técnicas (15,16) tales como DSC, FTIR, dispersión de luz, reometría, microscopia y espectroscopia de resonancia han sido usadas para caracterizar las reacciones de curado, las cuales incluyen inducción, formación microgel, transición con o sin separación de fases, macrogelación y posgelación.

El objetivo de algunas investigaciones, como la de Bradley L. Grunden and Chong Sook Paik Sung (1), es el desarrollar una técnica de caracterización de la reacción de curado en masa de resinas UPE con, por ejemplo estireno, usando un compuesto modelo para identificar y cuantificar la reacción de curado en resinas UPE..

La aplicación e interpretación de técnicas espectroscópicas se discutirá después de hacer una breve descripción de los antecedentes sobre la preparación y curado de poliésteres insaturados.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1 Poliésteres Insaturados

La discusión de las diferentes opciones reportadas para la preparación de los poliésteres insaturados es necesaria para ilustrar la diversidad de posibles combinaciones, tanto de sustratos como de condiciones de reacción que influyen en la estructura que adquiere el poliéster insaturado y que por ende definen sus propiedades fisicoquímicas.

Los poliésteres insaturados (17) son uno de las resinas matriz mas importantes para aplicaciones en materiales compuestos. Poseen un amplio rango de propiedades y son usados en la marina, automovilismo, construcción, articulos deportivos. En el desarrollo de polímeros compuestos de alto alcance se ha puesto mas atención en prevenir la fractura junto con la resistencia al impacto. Esto puede ser llevado acabo por métodos químicos y físicos. Una posibilidad es la adición de elastomeros dispersados tales como cauchos de butadieno-acrilonitrilo dentro de la matriz del poliéster insaturado (18). Este bajo perfil de aditivos forma una mezcla heterogénea con el poliéster insaturado. Otra opción es la modificación química, que puede ser llevada acabo también por la incorporación de largas cadenas de dioles (ejemplo: dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol) o por la incorporación de cadenas grandes de ácidos saturados (ejemplo: ácido adipico) dentro de la cadena de poliéster durante la reacción de policondensación (19). Una desventaja de este método es el hecho que la gran cantidad de estos compuestos puede ser usada en orden para impartir un efecto suficiente sobre la dureza, sacrificando otras propiedades.

Otra posibilidad para la modificación química es la copolimerización de hidroxilos o carboxilos terminales del caucho o del poli(etilenglicol). La síntesis de los poliésteres insaturados conteniendo segmentos de polietilenglicol en la cadena principal del polímero, ha sido reportada recientemente. Tong (20-23) a estudiado las propiedades mecánicas de los poliésteres insaturados conteniendo poli(etilenglicol). Las propiedades de tensión y flexión decrecen con el incremento del peso molecular del poli(etilenglicol), mientras que la fuerza al impacto, la elongación y la absorción de agua resulto en un efecto inverso. Pandit (24) ha estudiado el efecto del poli(etilenglicol) sobre las propiedades mecánicas de los poliésteres

insaturados. Los segmentos de poli(etilenglicol) han sido también usados para reducir la temperatura de transición vítrea de polímeros entrecruzados basados en poliésteres (25). Los segmentos de polietilenglicol pueden ser usados también para obtener resinas solubles en agua de poliésteres insaturados para aplicaciones de recubrimientos.

La importancia de los poliésteres insaturados es que además de que se puede modular las propiedades a través de la modificación de la estructura de los glicoles y del diácido, es que se pueden emplear diferentes monómeros insaturados como fuente de puntos de entrecruzamiento durante el curado. Este a su vez puede hacerse por calor o por irradiación con luz UV.

Los recubrimientos curables con UV han recibido considerable atención en décadas pasadas debido a su mérito en la protección al medio ambiente, eficiencia y en el menor consumo de energía.

Las resinas UV-curables usualmente consisten de oligómeros y co-monómeros multifuncionales, los cuales se fotopolimerizan para formar redes poliméricas altamente entrecruzadas. La naturaleza de las películas curadas, la cual es muy importante para sus aplicaciones, depende no solo de las propiedades de los componentes en una resina, sino también de la velocidad de fotopolimerización (R_p), velocidad máxima de fotopolimerización (R_p^{\max}), y conversión final de insaturaciones (Pf) (26).

Soon-Joon Jung, Sang-Jin Lee, Won-Jei Cho, Chang-Sik Ha (27) han trabajado en la preparación de Poliéster insaturados dirigiendo su desarrollo a los recubrimientos poliméricos en muebles empleando radiación durante el curado. En general el uso de radiación para recubrimientos, particularmente UV, ha sido más atractivo porque la velocidad de curado es más rápida. El curado por radiación UV es particularmente importante en los poliésteres insaturados porque uno de los mayores inconvenientes de los poliésteres insaturados es que su polimerización es grandemente inhibida por el oxígeno (28).

2.2 Síntesis y curado de poliésteres insaturados.

Patricia Eisenberg, Juan C. Lucas, Roberto J. J. Williams (29), han estudiado la preparación de resinas UP por esterificación del diácido y/o, anhídrido maléico con dioles, así como el curado mediante radicales libres de los dobles enlaces C=C presentes en la resina UP y en un solvente insaturado, el cual es usualmente estireno.

Uwe Schulze, Mikael Skrifvars, Norbert Reichelt, * Hans-Werner Schmidt (17) reportan la modificación de poliéster insaturados por grupos terminales del polietilenglycol para influenciar el comportamiento de la solución en estireno y para modificar las propiedades mecánicas de la resina curada. La síntesis la realizan por la reacción del grupo carboxilo terminal del poliéster insaturado con polietilenglicol mono metil éter de pesos moleculares a partir de 350 a 2000 g/mol.

En un primer paso emplearon la policondensación de los monómeros anhídrido ftálico, anhídrido maléico, y 1-propanodiol (ver composiciones en tabla 1), la cual conduce al poliéster con grupos hidroxilo y carboxilo terminales. En el segundo paso adicionaron el polietilen glicol mono metil éter y al acoplarse estos a la reacción con los grupos terminales hidroxilo y carboxilo conducen a la formación del copolímero en bloque.

Tabla 1. Composición de los polímeros sintetizados 1-6

Sample	MA/PA Ratio	M _n of PEG Segment (g/mol)
1	1 : 2	—
2	1 : 2	350
3	1 : 2	550
4	1 : 2	750
5	1 : 2	2000
6	2 : 1	350

La efectividad de la reacción de acoplado puede ser confirmada por una combinación de GPC, IR, ¹H-NMR, y ¹³C-NMR.

Los polímeros en bloque fueron mezclados con estireno (ver composiciones en la tabla 2) directamente después de su síntesis. Las muestras fueron mezcladas con 1% (en peso) de octato de cobalto y 1 % (en peso) de peróxido metil etil cetona.

Tabla 2. Composición de las resinas I-VII investigada.

Resin	Polymer	Styrene Content (wt %)
I	1	30
II	2	30
III	3	30
IV	4	30
V	5	30
VI	6	20
VII	6	40

La modificación del poliéster insaturado con alil-éter y su curado con UV/aire es una opción evaluada por Huiya Yuan, Xueyi Lu, Zhaohua Zeng, Jianwen Yang, Yonglie Chen (30), en la que los oligómeros de poliésteres insaturados modificados con alil-éter fueron sintetizados a partir de polietilenglicol (PEG), anhídrido maléico (AM), y mono trimetilol propano alil-éter (TMPAE). En este caso, los productos se caracterizaron por espectroscopía FTIR. y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los recubrimientos curables fueron preparados a partir de los oligómeros usando vinil éter como un diluyente reactivo. El espectro de IR muestra que el enlace C=C en la composición de los recubrimientos tiene una polimerización parcial después de ser curados por UV o aire.

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestra que el incremento en el cociente molar de TMPAE-PEG resultado de una Tg baja, y todas las muestras tienen la misma temperatura de transición vítrea independiente del tipo de curado.

Los resultados del TGA para el curado de las películas indica que, las películas curadas con UV tienen mejor estabilidad térmica que las que fueron curadas por aire.

Las películas curadas por aire muestran superior dureza, resistencia al impacto y flexibilidad, a las curadas con UV. Sin embargo las películas curadas con aire tienen propiedades de adhesión y resistencia dieléctrica pobres.

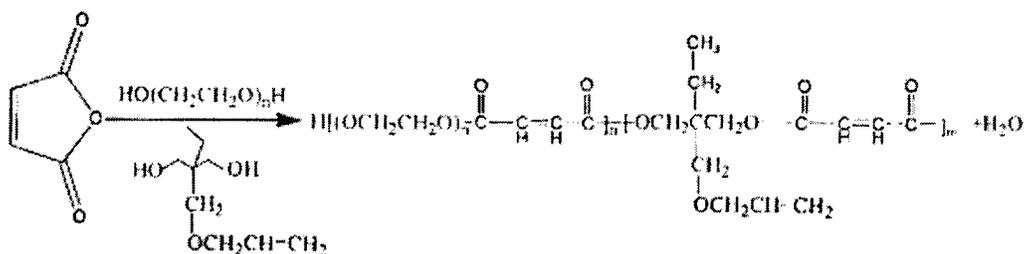
Alil éter (AE) es una clase de monómeros sensibles al oxígeno, puede reaccionar a través de dos posibles reacciones. Una es la adición al doble enlace por polimerización radicalica. La

segunda involucra la abstracción de hidrógenos α para dar radicales estabilizados en presencia de oxígeno. La segunda reacción es más importante para el sistema fotoinducido donde se generan peróxido, estos sirven para iniciar la reacción secundaria y reducir o eliminar el efecto inhibitor del oxígeno en el curado UV en aire (31). Rokicki ha estudiado el efecto de diferentes estructuras del AE sobre poliéster insaturado (32).

Tabla 3. Formulación de los poliéster insaturados AE modificados (AUPEs)

Sample	a1	a2	a3
polyethylene glycol (PEG)	1	1	2
trimethylolpropane monoallyl ether (TMPAE)	1	2	3
maleic anhydride (MAH) (mol)	1	3	4

Los componentes mencionados en la tabla 3, 0.05 g de ácido p-toluen sulfónico, como catalizador, y 0.5 g de hidroxiquinona, usado como inhibidor fueron mezclados a 160°C por 3 hrs. a 190°C por 2 hrs. y en vacío de 40 mmHg a 160°C por una hora para remover el agua en el sistema. La reacción fue realizada bajo protección de N₂.



Esquema 1. Síntesis del poliéster insaturado AE modificado (UPE)

La formulación de los recubrimientos curables listados en la tabla 4 fueron aplicados en viarios sustratos y colocados en una línea de curado de UV equipada con una lámpara de mercurio de 2400 W y fueron aplicadas en platos de vidrio en el aire a 25°C y empezando a 75% de humedad relativa por 24 hrs.

Tabla 4.

Formulación de los recubrimientos curables

Sample	A1 (wt %)	A2 (wt %)	A3 (wt %)
AUPE	70 (a1)	70 (a2)	70 (a3)
DVE-3	30	30	30
Cobalt naphthenate	0.2	0.2	0.2
Darecur 1173	5	5	5

El comportamiento del fotoiniciador y el peróxido que induce la polimerización del poliéster insaturado alil éter modificado (AUPE) y vinil éter (VE), usado como un reactivo diluyente para los dos recubrimientos curables ha sido estudiado con IR por (33)Huiya Yuan, Xueyi Lu, Zhaohua Zeng, Jianwen Yang, Yonglie Chen observando que el curado con UV en atmósfera de N₂, la conversión a maleato y la total conversión decrece con el incremento del contenido de aliloxi. Sin embargo el grado de copolimerización y de conversión del vinil éter es independiente de la concentración de aliloxi. La figura 1 muestra que, con el incremento del contenido de oxialil en el sistema ternario VE, MA y AE, el grado de polimerización decrece y la conversión total de los recubrimientos curables también se reduce.

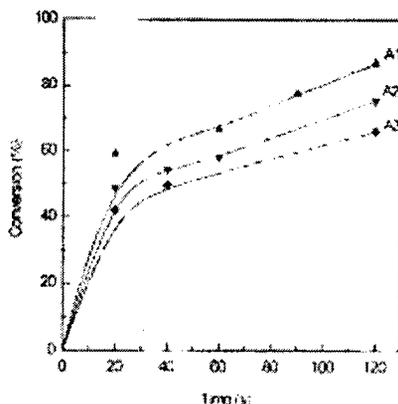


Figura 1. Efecto del contenido de aliloxi sobre los sistemas curados en N₂.

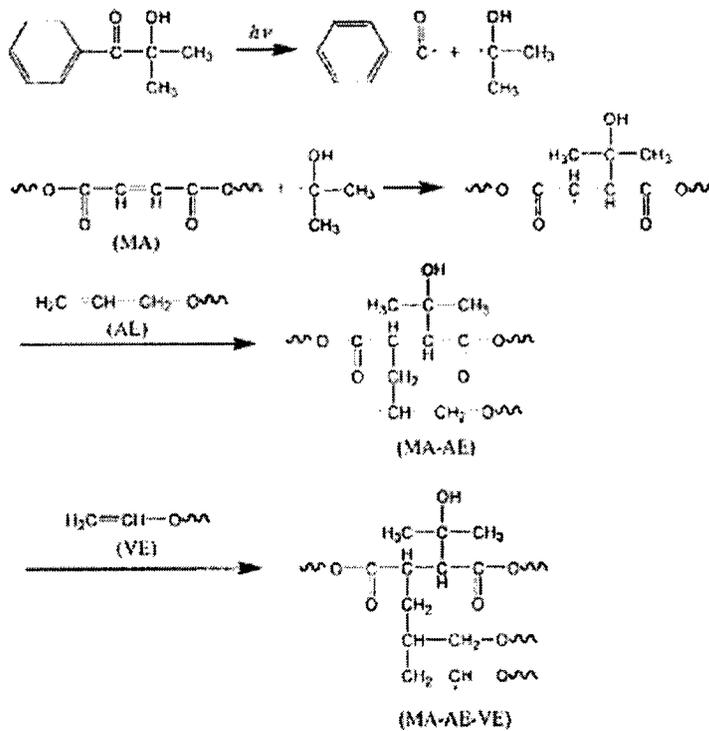
Esto puede deberse a la propia inhibición de la unidad alil en el cual el α -hidrógeno es abstraído con facilidad por los radicales activos para formar radicales estables como se muestra en el esquema 2.



Esquema 2. Formación del radical estable.

Cuando DVE-3 y UPE son expuestos separadamente a radiación UV en presencia de un radical fotoiniciador Darocur 1173 (5 % en peso), no ocurre homopolimerización para ninguna extensión medible por calorimetría diferencial de fotobarrido (DPC) o por análisis FTIR.

Cuando DVE-3 y TMPAE son expuestos a irradiación UV en atmósfera inerte bajo las mismas condiciones, puede ser detectada copolimerización no significativa por medio del DPC (34). En contraste, una rápida copolimerización se encontró que procede cuando la mezcla es irradiada bajo las mismas condiciones. Los tres tipos de enlace C=C en el sistema VE/MA contienen AE que puede ser polimerizable como se muestra en el esquema 3.



Esquema 3. Terpolimerización del maleato, vinil éter y alil éter.

Grandes conversiones de las dobles ligaduras en los poliésteres insaturados pueden obtenerse por reacciones en aire. Sin embargo, la conversión del doble enlace durante el mecanismo de curado del peróxido casi no se afecta por la cantidad de AE. La concentración de AE, juega un papel muy importante en la cinética de copolimerización porque controla la velocidad de iniciación. La figura 2 muestra las observaciones experimentales de la velocidad con varias concentraciones de AE.

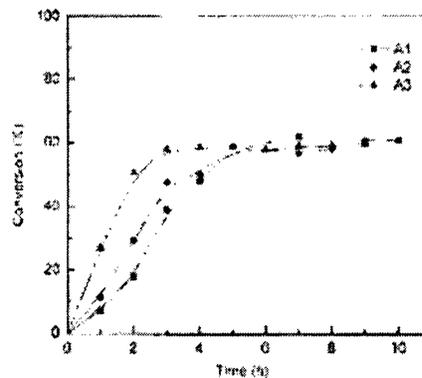


Figura 2. Curva de conversión del proceso de curado con aire del sistema doble curado doble con diferente contenido de aliloxi.

Con el incremento de AE, la concentración de especies iniciadoras también incrementa, por eso la velocidad de copolimerización incrementa con el contenido de aliloxi. Esto se encontró (Fig. 3) a partir de que la conversión de VE en el proceso de curado en aire alcanza un valor alto, y el contenido de AE tiene un pequeño efecto en la velocidad de polimerización y en la conversión de VE. Sin embargo, la velocidad de reacción y la conversión de AM decrece cuando incrementa el contenido de AE (Fig.4).

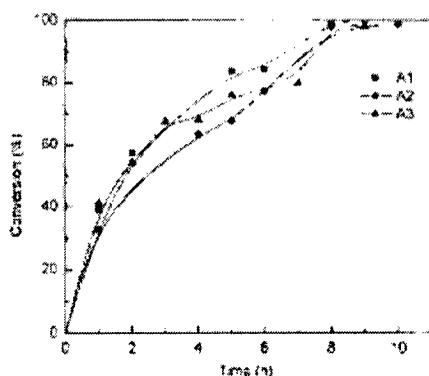


Figura 3. Curva de conversión del vinil éter del proceso de curado con aire del sistema de curado doble con diferente contenido de aliloxi.

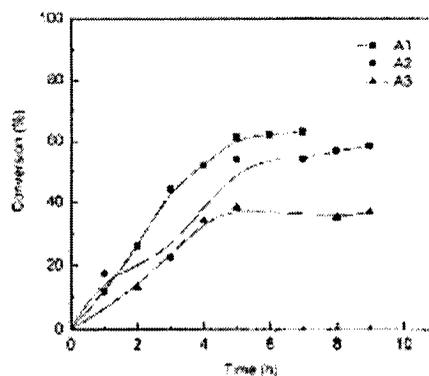
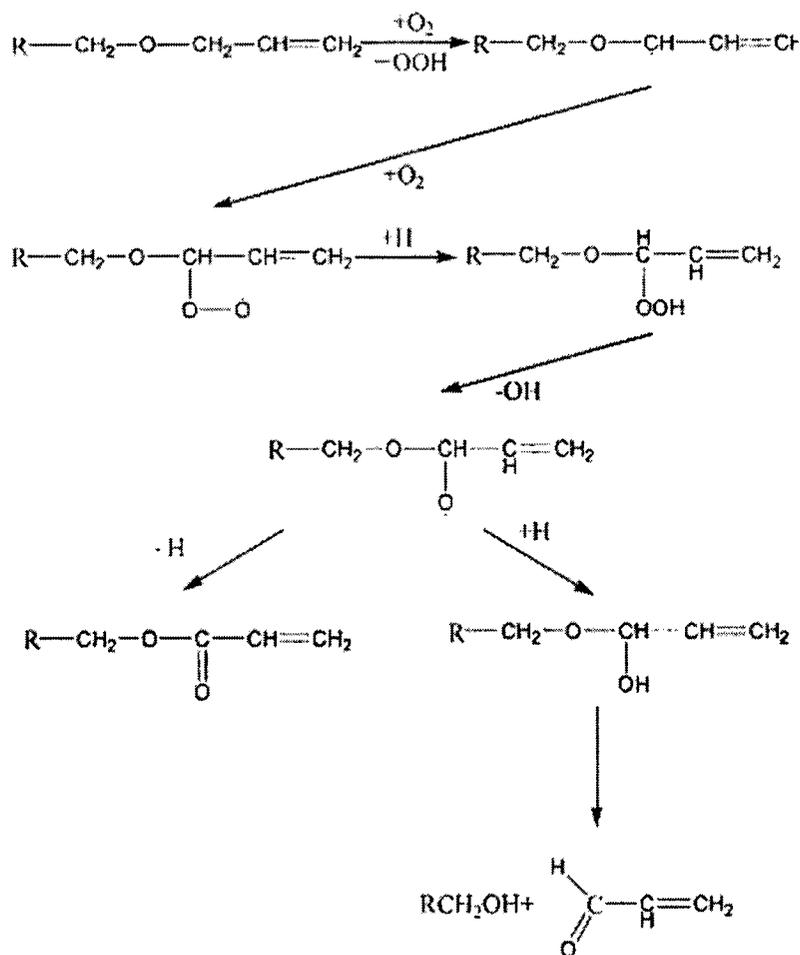


Figura 4. Curva de conversión del maleato para el proceso de curado con aire del sistema doble con diferente contenido de aliloxi.

Esto puede ser explicado por el mecanismo mostrado en el esquema 4 (35), con el cambio del aliloxi a acrilato o aldehído olefinico bajo la acción de O_2 , el doble enlace rico en electrones se

vuelve un enlace deficiente, el cual compete con AM en la copolimerización con VE, un monómero rico en electrones.



Esquema 4. Reacción del aliloxi en aire.

Los efectos de diferentes polioles y ácidos sobre las propiedades del curado por UV de los poliésteres fueron investigados por Soon-Joon Jung, Sang-Jin Lee, Won-Jei Cho, Chang-Sik Ha (27).

Los poliésteres insaturados fueron preparados a partir de tres diferentes polioles (etilen glicol EG), dietilen glicol DEG y propilen glicol (PG) y de tres diferentes ácidos (anhídrido tetrahidroftálico THPA, ácido tereftálico TPA y anhídrido trimaléico TMA).

Los recubrimientos curables con UV fueron preparados a partir de los prepolímeros y el 2-hidroxi-2-metilfenolpropano-1-ona como fotoiniciador con agua destilada como disolvente. El trimetilolpropano dialil éter fue usado como un inhibidor del curado con aire.

Los estudios dinámico mecánicos muestran que las propiedades de estos poliésteres insaturados se correlacionan con su temperatura de transición vítrea.

Se encontró que los poliésteres insaturados preparados con 60/40 (mol%) TMA_n/THPA_n y mezcla equimolar de EG, DEG y PG muestran un balance en sus propiedades de recubrimiento tales como buenas propiedades tensiles y afinidad con agua, como también una viscosidad apropiada cuando usan agua destilada como disolvente.

Se aplicaron dos rutas de preparación para investigar los efectos de los tipos de ácido y su contenido en las propiedades del poliéster. Primero, los poliésteres usando TMA_n y THPA_n con diferentes razones molares fueron sintetizados por la ruta tipo I. Inicialmente, una cantidad dada de sólido de FA y THPA_n fue mezclada con un exceso de cualquier alcohol DEG, PG, EG o su mezcla ternaria equimolar en presencia de hidroquinona HQ (1 % en peso) como inhibidor. La mezcla fue calentada de 195-200°C (producto 1). Después el sólido TMA_n se añadió al producto calentando de 145-150 °C. Cuando el valor del ácido alcanza 150-160 mg KOH/g, después es enfriado a 130 °C (producto 2).

Los poliésteres insaturados insolubles en agua (producto 3) se obtuvieron al añadir TMPDAE al producto viscoso obtenido anteriormente. Finalmente el producto 3 fue transformado a recubrimientos (producto 4) agregando TEA (trietilenamina) y agua, secuencialmente a 80°C.

Los poliésteres a partir de TMA_n y TPA fueron preparados por el procedimiento tipo II similar a la I, excepto que el TPA reacciona con los alcoholes con oxido dibutil como primer catalizador y después el ácido fumárico reaccionó con los polioles por su baja reactividad con el TPA. La reacción para obtener el producto 1 se llevo a cabo a 230°C hasta que los valores de ácido alcanzan cerca de 1 mg KOH/g. En la Fig. 5 se muestran las rutas de preparación tipo I y II.

TYPE I.

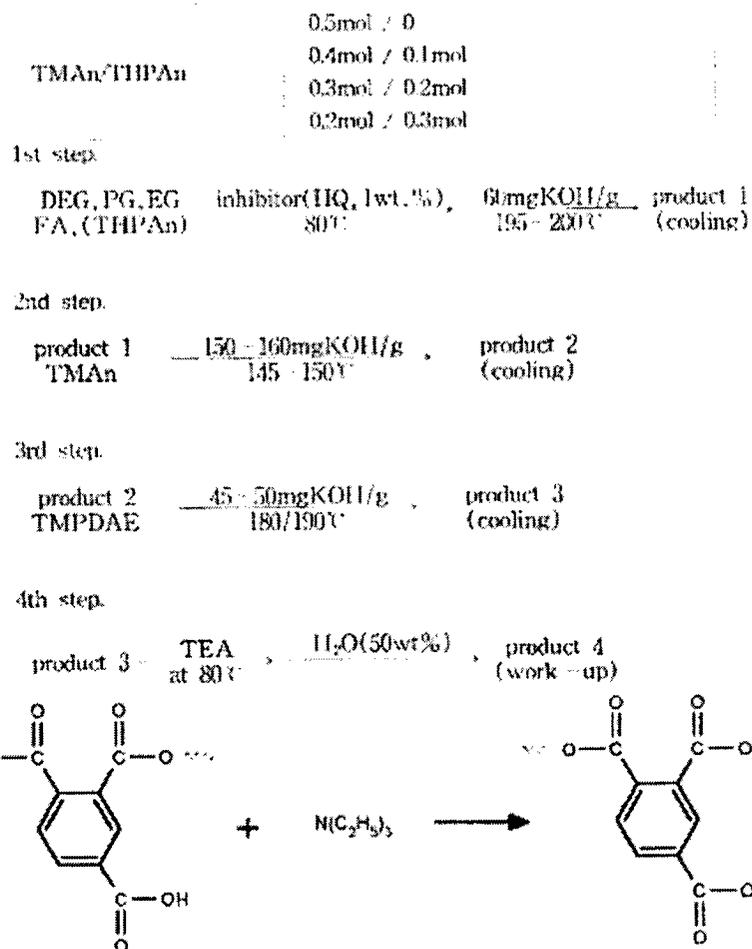
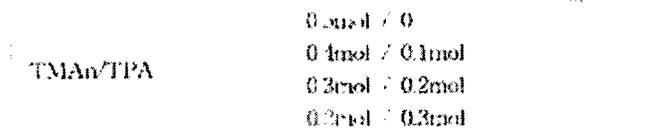
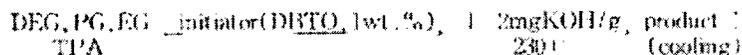


Figura 5. Ilustración esquemática de las rutas de preparación tipo I y II de los poliésteres insaturados curables con UV en agua.

Type II.



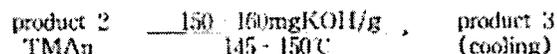
1st step.



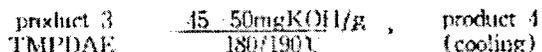
2nd step.



3rd step.



4th step.



5th step.

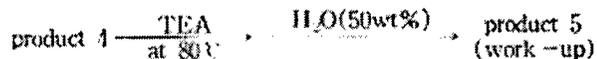


Figure 1 (Continued from the previous page)

Figura 5. Continuación.

El curado final de los poliésteres insaturados fueron preparados probando las formulas de los productos dentro de una placa de vidrio a temperatura ambiente, seguido del secado de las películas a vacío a 60 °C hasta alcanzar peso constante.

Las películas secadas fueron curadas usando una lámpara de mercurio (80 W/cm, 6.3 Å). La irradiación de curado se llevo acabo con luz UV de longitud de onda de 365 nm.

V. Pimpan, R. Sirisook, S. Chuayjuljit (36) han estudiado la síntesis de resinas de poliésteres insaturados a partir de botellas de PET recicladas y el efecto del tipo de glicol sobre las características de las resinas de poliésteres insaturados. Las botellas de PET fueron

depolimerizadas por glicólisis en exceso de glicoles, tales como, etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol, en presencia de acetato de zinc como catalizador.

Los productos glicolizados obtenidos se hicieron reaccionar con anhídrido maléico y mezclado con monómero de estireno para preparar resinas de poliéster insaturado (UPE). Estas resinas se curaron usando peróxido de metil etil cetona (MEKPO) como iniciador y octato de cobalto como un acelerador.

Las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas curadas fueron investigadas. Se encontró que el tipo de glicol usado en la glicólisis tiene un efecto significativo en las características de no curado y curado de las resinas UPE.

Las resinas no curadas con EG fueron sólidos débiles a temperatura ambiente, los que no fueron curados con PG y DEG las resinas fueron líquidos viscosos.

En el caso de las resinas curadas, los productos basados con EG exhiben características de un plástico duro y frágil, mientras que los productos basados con PG no.

Los productos basados con DEG exhiben características de plástico duro y frágil después de que la cristalización ocurre.

Mikael Skrifvars, *Pentti Niemela ", Rauli Koskinen, Osmo Hormi (37) estudiaron el proceso de curado de resinas de poliésteres insaturados, resinas vinil éster y recubrimientos Gel por espectroscopia Raman. Las resinas fueron curadas y se registró un espectro Raman durante la reacción de curado. Los cambios espectrales fueron identificados, y a partir de las intensidades el proceso de curado pudo ser monitoreado observando que los recubrimientos blancos y ligeramente coloreados pueden fácilmente ser monitoreados por espectroscopia Raman, pero se encontraron problemas de fluorescencia con pigmentos altamente coloreados.

M. E. Tawfik (38) estudio la preparación y caracterización de poliésteres con PET reciclado y anhídrido maléico y ácido sebásico. La estructura de los poliésteres producidos fue comparada con los preparados a partir de los reaccionados con dimetil-tereftalato con anhídrido maléico y ácido sebásico con espectroscopia de IR y NMR. Las resinas de poliésteres extendibles en agua, preparadas a partir de estos dos poliésteres a través del curado con estireno en presencia de varias cantidades de agua con peróxido de benzoilo como un iniciador obteniendo sólidos

resistentes que pueden ser aplicados en la fabricación de piezas similares a las obtenidas con materiales cerámicos.

A. Spyros (39) ha trabajado en la caracterización de poliésteres insaturados y resinas alquíl usando una y dos dimensiones en espectroscopia NMR.

Usando espectroscopia ^{13}C -NMR en una y dos dimensiones para caracterizar poliésteres usados en recubrimientos industriales. La información de composición química de los espectros ^1H y ^{13}C -NMR de las resinas revelada a través de experimentos en 2D NMR que se extienden los cambios químicos en dos dimensiones, lo cual facilita la asignación de los picos de los componentes de la resina. Esto muestra que el tipo de poliol, ácido y aceites vegetales usados para modificar las resinas pueden ser eficientemente trazadas por técnicas de espectroscopia NMR.

La información sobre la composición química de las resinas y específicamente la abundancia de dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados, los cuales influyen en las resinas en su habilidad de secado y a la resistencia, puede ser fácilmente deducible a partir del espectro ^1H -NMR.

Abdel-Azim A. Abdel-Azim (40) ha trabajado en la síntesis de resinas de poliéster insaturado a partir de poli(etilentereftalato) desperdiciado para concretos polimericos. La depolimerización del PET se llevo acabo con un catalizador de acetato de magnesio y diferentes proporciones de dietilenglicol (DG) contra propilenglicol (PG). La proporción de peso del PET para la mezcla de glicol fue de 1:0.65. Los productos glicólizados fueron analizados para el valor de hidroxilo y la cantidad de glicol libre. Estos productos glicolizados se hicieron reaccionar con mezclas de ácido sebásico (SE) y anhídrido maléico (MA) para preparar una serie de poliésteres insaturados teniendo diferentes pesos moleculares. El peso molecular de los poliésteres insaturados producidos fue determinado por el análisis de los grupos finales. Los poliésteres obtenidos fueron disueltos en monómero de estireno y su comportamiento de curado fue investigado. Los concretos polimericos (PC) hechos con estas resinas fueron investigados por su fuerza de compresión. Los datos revelan que las propiedades de los PC basados con PET desperdiciado son comparables con los materiales PC hechos con materiales virgen.

René Saint-Loup, Jean-Jacques Robin, Bernard Boutevin (41) exploró la opción de emplear copolímeros en bloque, poli(etilentereftalato)-poli (óxido de tetrametileno) por poliesterificación directa de oligómeros reactivos obtenidos por la reacción de glicólisis del PET a 270°C, usando óxido de dibutilestaño (DBTO) como catalizador (42).

La síntesis de los oligómeros poli(óxido tetrametileno) se llevó a cabo por reacción del anhídrido succínico dentro de las funciones hidroxilo de los oligómeros comercialmente disponibles de poli(óxido tetrametileno) como se muestra en el esquema 5.



Esquema 5. Síntesis del PTMO.

Los oligómeros de PET se copoliesterificaron con oligómeros de poli(óxido de tetrametileno) (PTMO) a 260°C hasta la completa fusión de los oligómeros del PET. Los productos fueron caracterizados por $^1\text{H-NMR}$.

Observándose que a alta temperatura el fenómeno de degradación puede ocurrir, así que el tiempo de reacción tiene que ser adaptado para evitar la degradación. El análisis termogravimétrico (TGA) permite la determinación de la duración máxima del mezclado con el menor grado de degradación. Los oligómeros de PET presentan pérdida en peso molecular de cerca del 8% después de 2 hrs a 260°C bajo nitrógeno y menos del 1% después de 30 min. Los oligómeros de PTMO (teniendo peso molecular de 850 g/mol) presentan una pérdida en peso de 12% después de 2 hrs a 260°C bajo nitrógeno y menos de 4% después de 30 min.

Mangeng Lu, Sangwook Kim (43) han evaluado el comportamiento de curado de resinas de poliésteres insaturados basado en PET reciclado. Los oligómeros obtenidos de la glicólisis del PET reciclado se hicieron reaccionar con anhídrido maléico para formar una serie de resinas de poliésteres insaturados.

El PET reciclado fue depolimerizado glicolizando con PG. Los datos de caracterización de los productos glicolizados se dan en la Tabla 5.

Tabla 5. Características de los productos glicolizados.

Glycolyed Product	PET/PG w/w	Analysis of Glycolyzed Product		
		Before Free Glycol Removal		After Glycol Removal
		Free Glycol (%)	Hydroxyl Number	Hydroxyl Number
GPET-1	65/35	33.0	489.9	236.5
GPET-2	50/50	47.2	695.5	289.1
GPET-3	35/65	61.8	881.7	316.8

Mangeng Lu observó que, la depolimerización aumenta cuando se aumenta la cantidad de PG y que la policondensación de los productos glicolizados con anhídrido maléico fue más rápida que la basada con anhídrido ftálico evidenciada por el tiempo de reacción para alcanzar una conversión comparable. También significa que la polimerización incrementa con el primer tiempo de reacción y finalmente alcanza un valor equilibrado, el cual es una característica general de las reacciones de condensación. Sin embargo, la velocidad y la extensión de la policondensación, como muchos pasos de reacción, incrementan con el incremento de la cantidad de propilenglicol.

Utpal R. Vaidya and Vikas M. Nadkarni (44) también estudiaron la preparación de resinas de poliéster insaturado a partir de PET desperdiciado. Empleando un sistema muy similar al estudiado por Mangeng Lu (43), con la diferencia de que en este caso usan 0.5% de acetato de zinc, basado en el peso del PET, como catalizador. La glicólisis se llevo a cabo con PG a 62.5%, 50% y 37.5% peso/peso de PET desperdiciado. Durante la glicólisis observó que el número del peso molecular promedio de los productos glicolizados decrece con el incremento de la cantidad de PG variando de 480 a 270.

Esto indica que la extensión de la depolimerización es considerable y que los productos glicolizados consisten en monómero, dímero y trímero principalmente terminados en hidroxilo.

La preparación de los poliésteres insaturados fueron llevadas a cabo por reacción de los productos glicolizados con anhídrido maléico a 180°C por 4 hrs y finalmente a 200°C. Las resinas de poliéster insaturado fueron disueltas en monómero de estireno a 100°C para obtener 30% peso/peso de estireno en las resinas.

Viksne, L. Rence, R. Berzina and M. Kalnins (45) también han estudiado la obtención de resinas de poliéster insaturado basados en la degradación química de productos de PET pero ha dirigido su aplicación a la elaboración de barnices. En este estudio, los productos de la glicólisis con mezclas de etilenglicol y dietilenglicol se hicieron reaccionar con anhídrido maléico y se mezclaron con estireno o monómeros de tri(etilenglicol) dimetacrilato (TGM) para obtener poliésteres insaturados (UPE), con peróxido de benzoilo a la solución de UPE como iniciador. Confirmando que el proceso de curado de los UPE es un proceso de radicales libres exotérmico observando que los reactivos en presencia de un catalizador toman parte en la copolimerización con UPE debido a la presencia de dobles enlaces de los residuos de anhídrido maléico solos en la cadena de UPE y que también se presenta la homopolimerización de los dobles enlaces del AM de los UPE junto con la homopolimerización del co-monómero y además que la descomposición del peróxido iniciador también hace cierta contribución en el efecto del calor total.

Otro tipo de resinas de poliéster insaturado son obtenidas incorporando a la estructura de este un acrilato. Huiguang Kou, Anila Asif, Wenfang Shi (26) estudió la cinética de fotopolimerización del poliéster aromático ramificado acrilado (HAAPE). La fórmula molecular idealizada del HAAPE se muestra en la figura 6. Es bien sabido que las resinas de acrilato polimerizan rápidamente cuando son expuestas a luz UV en presencia de un fotoiniciador. Sus fotopolimerizaciones muestran un comportamiento complejo. Uno de sus rasgos más característicos es la autoaceleración, que es, un incremento en la velocidad de polimerización (R_p), no obstante, del consumo de las insaturaciones. Esto ocurre por la extremadamente restringida difusión de los radicales en la red altamente entrecruzada.

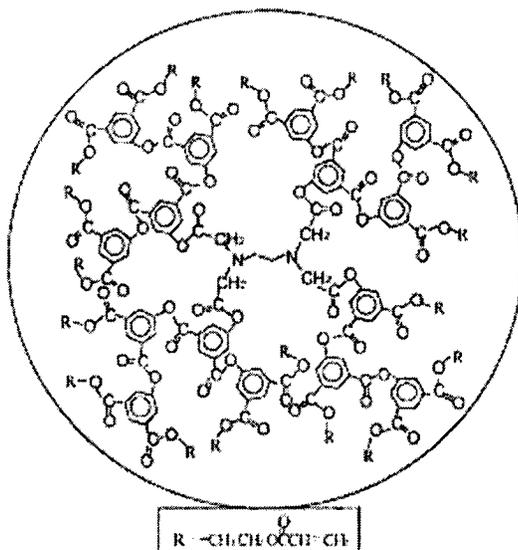


Figura 6. Formula molecular ideal del HAAPE.

B. Gawdzik, T. Matynia, J. Osypiuk (46) estudiaron la influencia del tolueno disocianato (TDI) sobre las propiedades de las resinas de poliéster insaturado observando que adiciones del 2 y 3% de TDI causa importantes cambios en las propiedades de las resinas. Con un incremento en la concentración de TDI incrementa el tiempo de gelación. Desafortunadamente, un incremento en la concentración de TDI causa enorme incremento en la viscosidad de las resinas. Adicionalmente la resina con 3% de TDI exhibe propiedades tóxicas. Las resinas evaluadas contenían 40, 45 y 50% de estireno, que se hizo reaccionar con el poliéster insaturado.

Las propiedades de las soluciones de 55% de estireno de las resinas usadas para la modificación con TDI son presentadas en la tabla 6. Estos datos indican que las propiedades básicas son totalmente diferentes. Sobre todo, son caracterizadas por mostrar diferentes reactividades, debido a que sus estructuras presentan diferencias en sus grupos terminales, la resina de poliéster insaturada D-1104NR tiene los valores ácidos más grandes, mientras D-1101 tiene los más pequeños. Simultáneamente este tiene los valores de hidroxilo más grandes.

Tabla 6. Propiedades de las resinas matriz en solución de estireno al 55% con 1, 2 y 3% de TDI, respectivamente

Properties	Resin		
	D-1101	D-1103	D-1104NR
Density (g/cm^3)	1.2	1.1	1.1
Viscosity (mPas^{-1})	120	390	250
Acid value (mg KOH/g)	15	20	25
Hydroxyl value (mg KOH/g)	29	22	16
Gelation time (min)	27	18	10
Peak exotherm temperature ($^{\circ}\text{C}$)	160	105	200

El análisis químico de un poliéster insaturado es importante porque aporta información como la descrita en la tabla anterior, sin embargo la secuencia y distribución de las unidades monoméricas en la cadena del polímero es importante ya que esta se correlaciona con las propiedades fisicoquímicas del polímero.

Una opción mas para la obtención de poliésteres insaturados es la modificación química superficial del poliéster. Emiko Uchida, Yoshikimi Uyama, Hiroo Iwata, Yoshito Idada (47) realizaron el análisis XPS de la película de poli(etilentereftalato) injertado con acrilamida, que es la unidad que aporta la insaturación. La polimerización de injerto superficial puede ser iniciada por radicales libres o peróxidos poliméricos generados en la región superficial del sustrato polimérico. Si estas especies activas se encuentran no solo en la superficie, sino en la masa, la penetración del monómero a la masa puede suceder. Por otro lado, el polímero será dañado en las propiedades de la masa por la polimerización de injerto. A menos que el monómero se difunda dentro de la masa, se obtendrá el sustrato modificado con las cadenas modificadas únicamente sobre la superficie mas alejada. En tal caso, la cantidad de cadenas injertadas será extremadamente pequeña porque están limitadas a la superficie, De tal manera que es importante poder definir una manera adecuada de diferenciar la modificación superficial, de la modificación de la masa del polímero, para poder asociarlas a las propiedades que se generen en cada caso.

2.3 Copoliésteres.

Los poliésteres aromáticos tienen excelentes propiedades físicas y mecánicas comparadas con los poliésteres alifáticos, pero su fuerte resistencia al ataque bacterial o a los hongos en baja degradación bajo condiciones ambientales. Poli(etilentereftalato) (PET), un poliéster termoplástico, se conoce como uno de las mejores fibras sintéticas, se ha convertido en un material comercial importante encontrando varias aplicaciones, tales como, botellas para beber, películas fotográficas, grabado de audio y videos, películas para buenos empaques y material aislante para condensadores. Actualmente, el consumo mundial total del PET haciende a cerca de 13 millones de toneladas (48). En vista de tal consumo, la utilización efectiva del PET de desecho es considerado comercial y tecnológicamente significativa. El PET de desecho puede ser convertido en artículos extruidos y de moldeo después de la repelletización, o puede ser depolimerizado para producir materia prima para la síntesis de resinas. Por otra parte, los poliésteres alifáticos tienen muchos trabajos de investigación para polímeros biodegradables, y se han reportado varias investigaciones. El poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (49), el poli(butilensuccinato) (50), el poli(L-lactido) (51-57) y el poli(hidroxibutilato) (58-60) son ejemplos típicos de polímeros biodegradables. Nosotros estudiamos la síntesis de copoliéster biodegradables por copolimerización ring-opening del anhídrido succinico (SA) con oxido de etileno (EO). Además, se propuso que los copoli(SA-EO) (PES) obtenidos son macromonómeros biodegradables útiles por sus grupos terminales hidroxilo (61). Además ha sido reportado (65) la síntesis y caracterización de la cadena extendida PES (62), los copoliestereteres conteniendo poliéter tal como, polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG) (63), y el tribloque(PEG-PPG-PEG) (64) y el copoli(PES-bloque-PLA).

Tokiwa y Suzuki (66) prepararon copoliésteres por reacción de trans-esterificación entre el poli(etilentereftalato) o el poli(butilentereftalato) y el PCL y luego estudiaron su habilidad hidrolizable por exposición a la lipasa *Rhizopus delemar*.

Witt et al. (67) también estudio copoliéster preparados a partir de reacciones de transesterificación de monómeros alifáticos y aromáticos. Reed y Gilding (68) investigaron la biodegradabilidad de copolímeros del PET, consistiendo de 50-70 wt% PEG de peso molecular

(Mw) 1500 como elastómero biodegradable. Negata et al. (69) tienen estudios de la degradación enzimática de copolímeros del PET con ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o PEG.

3. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.

3.1 Espectroscopía de Resonancia Magnética nuclear de protones ($^1\text{HRMN}$).

Eisenberg y col. (29) obtuvieron fracciones de resinas de poliésteres insaturados (UP) basados en 1 mol de anhídrido maléico, 1 mol de ácido isoftálico, 1 mol de propilenglicol y 1 mol de dietilén glicol. Las fracciones obtenidas durante diferentes tiempos de reacción fueron caracterizadas por $^1\text{HRMN}$.

La composición de las resinas UP fueron determinadas por $^1\text{HRMN}$ (Varian EM-390, 90 MHz, soluciones en CDCl_3). Los valores hidroxilo y ácido (I_{OH} Y I_{H} , en mgKOH/g) fueron determinados por titulación química. A partir de estos valores se determinó: el promedio de las funcionalidades de hidroxilo (f_{OH}) y ácido (f_{H}), el promedio de la masa molar (M_n), y el promedio de insaturaciones ($f_{\text{C=C}}$).

Las características de las fracciones UP, determinadas por $^1\text{HRMN}$ y la titulación química, se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. Características de las fracciones UP determinadas por $^1\text{HRMN}$ y titulación química

Sample z (h)	Molar Ratio (%) IPA : FA : MA	Molar Ratio (%) DEG : PG	Isom. (%)	I_{OH} (mg/g KOH)	I_{H} (mg/g KOH)	M_n (g/mol)	f_{OH}	f_{H}	$f_{\text{C=C}}$
1	51 : 42 : 7	52 : 48	85	160	73	484	1.4	0.6	1.2
3	52 : 42 : 6	52 : 48	87	82	59	792	1.2	0.8	1.9
5	52 : 43 : 5	51 : 49	90	67	47	990	1.2	0.8	2.4
7	52 : 45 : 3	52 : 48	94	43	36	1411	1.1	0.9	3.4
9	52 : 46 : 2	53 : 47	95	38	28	1712	1.1	0.9	4.1

IPA, ácido isoftálico; FA, ácido fumárico; MA, ácido maléico; DEG, dietilén glicol; PG, propilén glicol; Isom, isomerización ácido maléico-ácido fumárico

Maeda y col. (70) sintetizaron un copoliéster biodegradable por transesterificación del poli(etilentereftalato) con el copolímero (anhídrido succínico/óxido de etileno) y lo caracterizaron con $^1\text{HRMN}$.

Reacción trans entre el PET y PES.

Los copolímeros sintetizados por reacción de trans-esterificación entre el PET y copolímero de anhídrido succínico/óxido de etileno (PES) fueron fraccionados en dos partes, los cuales son solubles e insolubles en CHCl_3 y fueron caracterizados separadamente. El espectro de $^1\text{HMRN}$ de estos copolímeros son mostrados en la figura 7. Para las muestras sintetizadas por reacción de transesterificación, aparecen nuevas señales a 4.43 y 4.53 ppm. Las señales son asignadas a protones de la unidad del etileno que están entre una unidad de tereftalato y una unidad de succinato formadas por transesterificación.

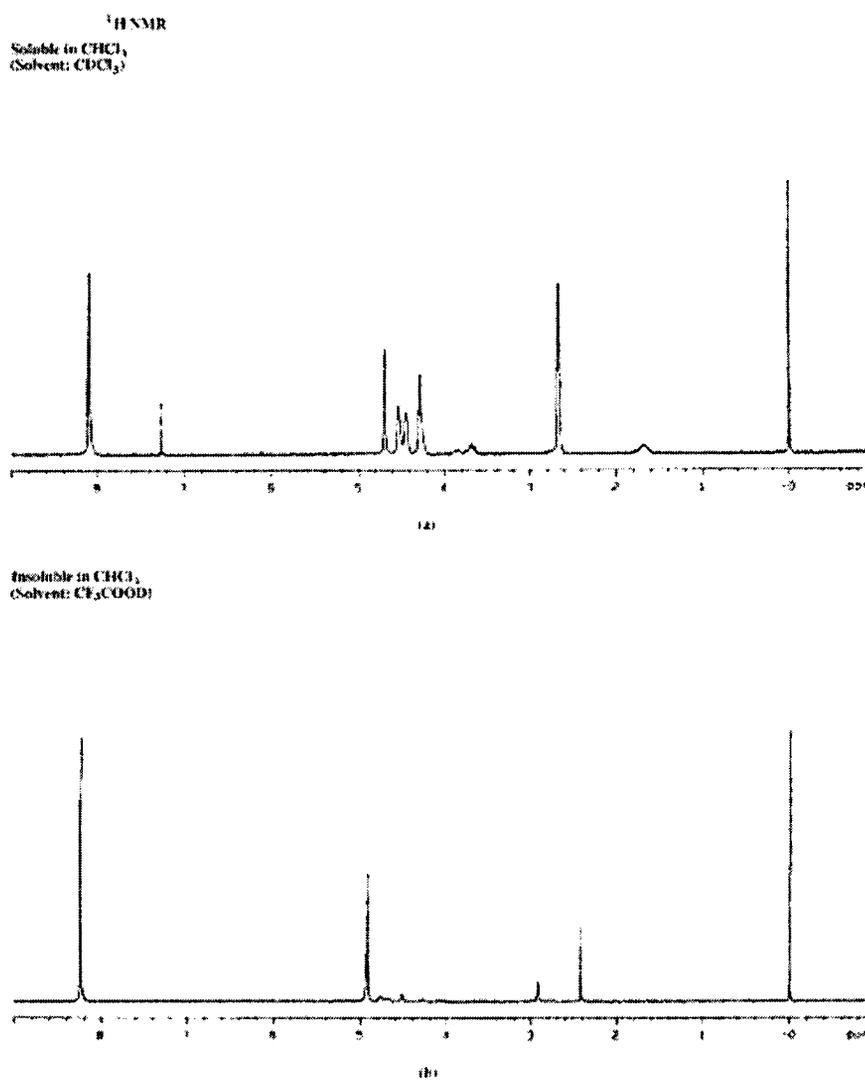


Figure 7. Espectro $^1\text{H NMR}$ de los copolímeros sintetizados por reacción de transesterificación entre el PET y el PES.

La asignación de los protones de los copolímeros es como sigue: $^1\text{HRMN}$ δ (ppm): 2.67 (s, 4H, -SA-), 3.65 (s, 4H, -EO-EO-EO-), 3.69 (t, 2H, -SA-EO-EO o EO-EO-SA-), 4.25 (t, 2H, -SA-EO-EO- o -EO-EO-SO-), 4.30 (s, 4H, -SA-EO-SA-), 1.27 (t, 3H, -COOCH₂CH₃), 3.82 (t, 2H, -COOCH₂CH₂OH), 4.16 (q, 2H, -COOCH₂CH₃).

La caracterización se complementó con resonancia de carbono, deduciendo la siguiente asignación: $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃), δ (ppm): 28.90 (-SA-, -CH₂-), 172.00 [-SA-, -OC(=O)-], 70.50 (-EO-EO-EO-, -CH₂-), 68.99 [-SA-EO-EO-, -COOCH₂CH₂O- o -EO-EO-SA-, -OCH₂CH₂OC(=O)-], 63.74 [-SA-EO-EO-, COOCH₂CH₂O- o -EO-EO-SA-, -OCH₂CH₂OC(=O)-], 62.37 (-SA-EO-SA-, -CH₂-), 60.72 (-COOCH₂-CH₂OH), 66.35 (-COOCH₂CH₂OH).

Saint-Loup y col. (41) sintetizaron el copolímero en bloque poli(etilentereftalato)-poli(óxido de tetrametileno) por poliésterificación directa de oligómeros reactivos. Hicieron reaccionar los oligómeros hidroxitelequelicos del PET con un peso molecular promedio de $\bar{M}_n = 1450$ g/mol resultantes de la glicólisis del PET, con los oligómeros carboxitelequelicos del PTMO (polioxido de tetrametileno) para sintetizar un poli(éster-éter) con un comportamiento termoplástico elastomérico.

La reacción de glicólisis del PET se llevó a cabo por reacción (42) a 270°C. El polvo fue después caracterizado por espectroscopia $^1\text{H-NMR}$ con ácido trifluoro acético (TFA) y CDCl₃ como disolvente: $^1\text{HRMN}$ (CDCl₃): $\delta = 4(\text{CH}_2\text{OH})$, 4.45(CH₂CH₂OH), 4.7(CH₂ entre dos esteres), 8.2(protones aromáticos). Proporción de las integrales: 14:14:86:100

La síntesis de los oligómeros de PTMO se llevó a cabo con exceso de anhídrido succinico (2.2 mol por mol de PTMO) y 1 %mol de 4-dimetil amino piridina (DMAP) con 1,4-dioxano como disolvente, a 50°C. Los productos se caracterizaron por espectroscopia $^1\text{H-NMR}$ y cromatografía de exclusión de tamaño (SEC). $^1\text{HRMN}$ (CDCl₃): $\delta = 1.55$ (protón metilénico β al grupo éster), 2.60 (protón metilénico α al carbonilo de un grupo éster procedente a partir de la apertura del anhídrido succinico), 3.30 (protón metilénico α al oxígeno del éter), 4.10 (protón metilénico α al grupo éster), 9.10 (protón ácido del ácido succinico). Integraciones: 100; 19.7; 90.3; 10; 4.7.

La copoliesterificación de oligómeros del PET y oligómeros del PTMO se llevó a cabo a 260°C hasta la completa fusión de los oligómeros del PET. Después de la reacción los productos fueron caracterizados por SEC, ^1H -RMN, DSC y DMA.

^1H -RMN (CDCl_3): $\delta = 1.55$ (protón metilénico β al grupo éster), 2.60 (protón metilénico α al carbonilo del grupo éster procedente de la apertura del anhídrido succínico), 3.30 (protón metilénico α al oxígeno del éter), 4.7 (CH_2 entre dos ésteres), 8.2 (protones aromáticos), 9.10 (protón ácido del ácido succínico).

El peso molecular de los oligómeros del PET pueden determinarse por ^1H -RMN usando la integración de los protones metilénicos adyacentes a los hidroxilos finales: los cuatro picos del espectro de ^1H RMN (Fig. 8) corresponden a las señales de los protones del oligómero del PET.

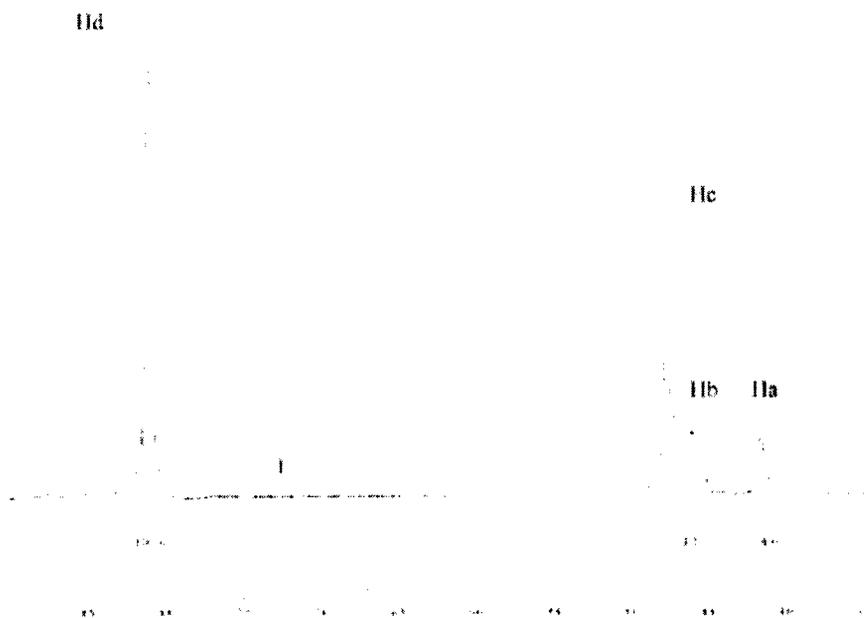


Figura 8. Espectro ^1H -RMN de los oligómeros del PET en TFA/ CDCl_3 .

La integración de las diferentes señales permite calcular el número de unidades base tereftalato en los oligómeros a través de la ecuación 1 correspondiendo a la estructura química descrita en la Figura 8. I_{Hd} representa el valor de la integración de las señales de protones aromáticos y corresponden a $4n + 4$ protones. I_{Ha} representa el valor de la integración de las

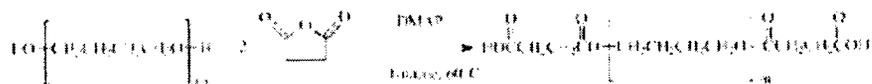
señales de protones metilénicos en la posición α del grupo final hidroxilo, y corresponde a 4 protones. Así que la ecuación 1 permite asignar el número de unidades aromáticas (n+1)

$$n = I_{Hd}/I_{Ha} - 1 = I_{8.22\text{ppm}}/I_{4.14\text{ppm}} - 1 \quad (1)$$

La ecuación 1 $I_{x\text{ppm}}$ representa el valor de la integración del pico a x ppm.

En consecuencia, el peso molecular promedio de los oligómeros (\bar{M}_n) puede ser calculado por espectroscopia NMR y se encontró que es $\bar{M}_n = 1450$ g/mol.

La síntesis de oligómeros poli(óxido tetrametileno) se llevó a cabo por reacción del anhídrido succínico dentro de las funciones hidroxilo de los oligómeros comercialmente disponibles de poli(óxido tetrametileno) como se muestra en el esquema 6.



Esquema 6. Síntesis del carboxy telequelico PTMO.

Esta reacción se llevó a cabo usando oligómeros de PTMO de masa molecular de 650 g/mol con un rendimiento del 70%. Los productos fueron caracterizados por $^1\text{H-RMN}$ y espectroscopia infrarroja, por titulación de las funciones carboxílicas y por cromatografía de exclusión de tamaño.

La asignación de los picos en $^1\text{H-RMN}$ para los PTMO se describen en la figura 9 y permiten la determinación del valor m (figura 9) de los oligómeros comercialmente disponibles usando la ecuación 2.

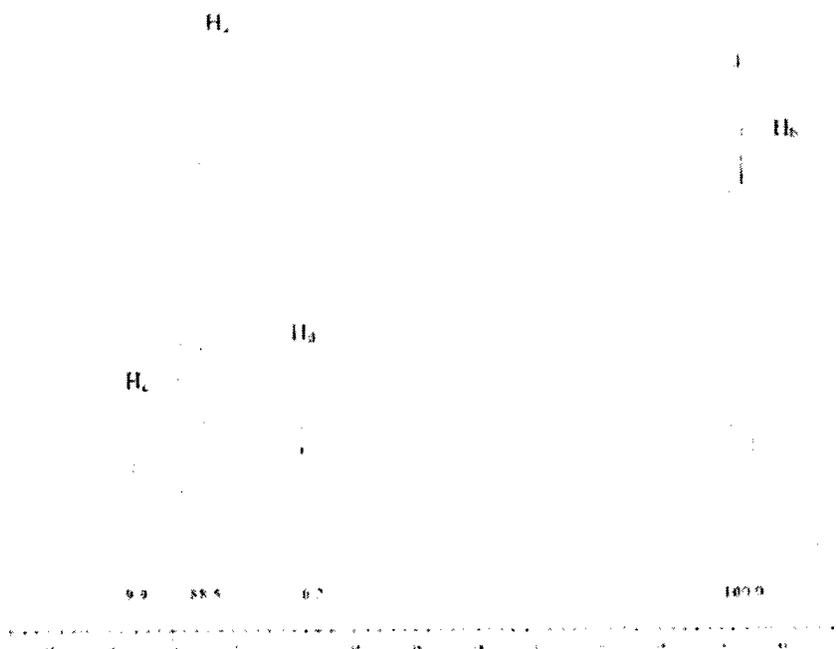


Figura 9. Espectro ^1H -RMN hydroxytelequelico PTMO comercial.

Las señales a 1.50 ppm fueron asignadas a protones metilénicos en posición β a un oxígeno, y las señales a 3.55 ppm a protones metilénicos en posición α a un grupo terminal hidroxilo. La proporción de estas integrales permite la asignación del valor de m .

$$m(\text{Fig.9}) = I_{1.50\text{ppm}}/I_{3.55\text{ppm}} - 1 \quad (2)$$

En la ecuación (2) $I_{x\text{ppm}}$ representa el valor de la integración del pico a x ppm. El valor m de los oligómeros PTMO comercialmente disponibles ha sido determinado para ser igual a 9 unidades de monómero (figura 9).

El espectro de ^1H RMN del producto de adición de anhídrido succinico sobre los grupos terminales hidroxilicos de PTMO muestran que la adición se completo (figura 10).

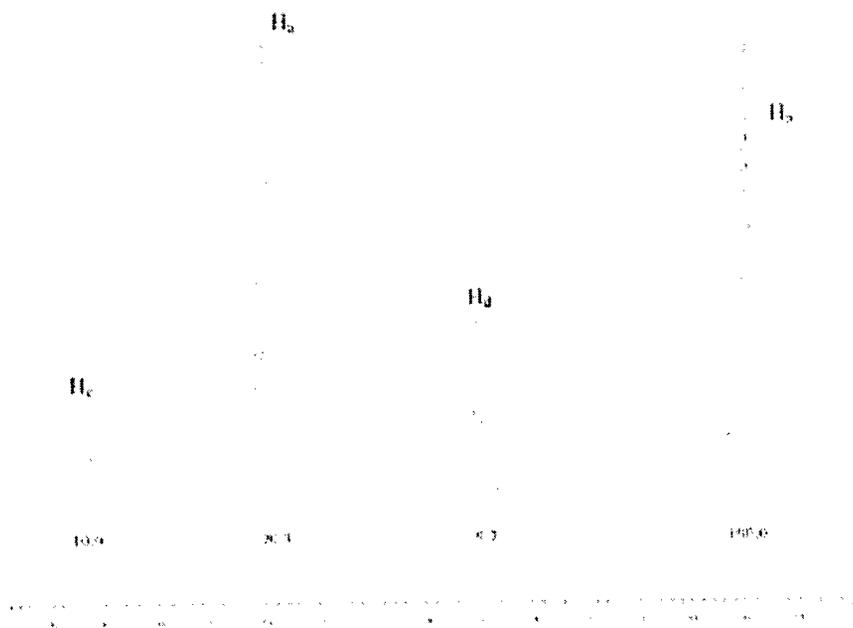


Figura 10. Espectro ^1H NMR del carboxytelequeliico PTMO.

La comparación entre el valor de la integral del pico a 2.60 ppm (asignados a protones metilénicos succinicos (71)) con los picos a 1.60 ppm (protones metilénicos del PTMO) permite determinar la cantidad de anhídrido succinico adicionado sobre las funciones hidroxilo. La señal a 3.55 ppm del PTMO, comercialmente disponible, se cambia a 4.10 ppm, después de la adición del anhídrido succinico. Esto es debido al desplazamiento químico de los protones metilénicos en posición α al grupo terminal hidroxilo a la posición α de un grupo éster.

La desaparición del pico a 3.55 ppm (asignados a protones metilénicos en posición α a un grupo hidroxilo) se debe a la formación de oligómeros PTMO.

El espectro de ^1H -RMN permite el cálculo del valor de m de los productos después de la reacción usando la ecuación (3) donde $I_{x\text{ppm}}$ representa el valor de la integración de las señales a x ppm.

$$m(\text{fig.10}) = I_{1.60\text{ppm}}/I_{4.10\text{ppm}} - 1 \quad (3)$$

El valor calculado de m de los oligómeros de PTMO fue de 9 unidades monoméricas, mostrando que no ocurre reacción de policondensación.

Poliesterificación del PET con PTMO.

La copoliesterificación de los oligómeros de PET y los oligómeros de PTMO se llevó a cabo en estado fundido, bajo vacío (10^{-1} mbar) y a alta temperatura por lo que debe estar libre de agua si se forma.

La temperatura de reacción debe estar entre 255 y 260°C en el primer paso de la reacción para mezclar los oligómeros del PET. Pero a alta temperatura el fenómeno de degradación puede ocurrir, así que el tiempo de reacción tiene que ser adecuado para producir el mezclado de los oligómeros del PET y para evitar la degradación. El análisis termogravimétrico (TGA) permite la determinación de la duración máxima del mezclado con el menor grado de degradación. Los oligómeros de PET presentan pérdida en peso molecular de cerca del 8% después de 2 hrs a 260°C bajo nitrógeno y menos del 1% después de 30 min. Los oligómeros de PTMO (teniendo peso molecular de 850 g/mol) presentan una pérdida en peso de 12% después de 2 hrs a 260°C bajo nitrógeno y menos de 4% después de 30 min.

El poli(éster-éter) con el más alto \bar{M}_n fue obtenido con una proporción de PET/PTMO de 1.35 y distanoxano como catalizador. Este producto fue caracterizado por espectroscopia ^1H -RMN. La figura 11 representa la asignación de las diferentes señales características del poli(éster-éter).

Spyros (39), caracterizo resinas de poliéster insaturado y resinas alquil usando la espectroscopia NMR de una y dos dimensiones.

La información de composición química de los espectros ^1H y ^{13}C -NMR de las resinas revelada a través de experimentos en 2D NMR, que extienden los desplazamientos químicos en dos dimensiones, facilita la asignación de los picos espectroscopicos de los componentes de la resina. Esto muestra que el tipo de poliol, ácido y aceites vegetales usados para modificar las resinas pueden ser eficientemente trazadas por técnicas de espectroscopia NMR.

La información sobre la composición química de las resinas y específicamente la abundancia de dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados, los cuales influencia en las resinas en su habilidad de secado y de resistencia química, puede ser fácilmente deducible a partir del espectro ^1H -RMN.

Para el análisis se consideró la siguiente nomenclatura: S1 es una resina alquil larga de aceite, S2 es una resina alquil corta de aceite, S3 y S4 es un poliol de aceite corta y S5 es una resina de poliéster sin aceite.

La Fig. 12(a) presenta el espectro de ^1H -RMN de la resina S1, S3 y S5 corridos en acetona- d_6 . La región a campo bajo 6.5-8.0 contiene protones aromáticos originados a partir de los fragmentos éster, ftálico y maléico, de los poliésteres. También en esta región aparecen los protones aromáticos de los solventes de las resinas. La región media del espectro de protón (3.5-6.0) contiene picos de los protones vinílicos de los ácidos grasos (FA) incorporados en las resinas alquil, y también a partir de los protones hidroxilo o grupos ésteres. El último grupo que contiene protones α -hidroxilo a partir de los alcoholes y glicéridos incorporados en la red del polímero. Los picos en esta región son anchos y las señales de los diferentes fragmentos severamente sobrelapados, lo que hace el asignamiento de los protones imposible. La región en campo alto del espectro de protón (0-3.4) contiene principalmente picos de grupos metil y metilénicos de los protones de los ácidos grasos, como se puede ver en el espectro de S1 y S3 en la Fig. 12(a). Las señales son observadas en las posiciones excepto por los protones de los ácidos grasos en este espectro (73,74) $\text{V-CH}_2\text{-V}$ (A), $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ (B), $-\text{CH}_2\text{-V}$ (C), $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (D), y $-\text{CH}_3$ (E). Sin embargo el espectro de ^1H RMN del S5, la única resina que no contiene ácidos grasos, también muestra señales de los alcoholes en esta región. Por eso,

los alcoholes y ácidos grasos dan posiblemente señales sobrelapadas en los espectros de $^1\text{HRMN}$ de S1-S4, por eso hacen la cuantificación de los protones ambigua.

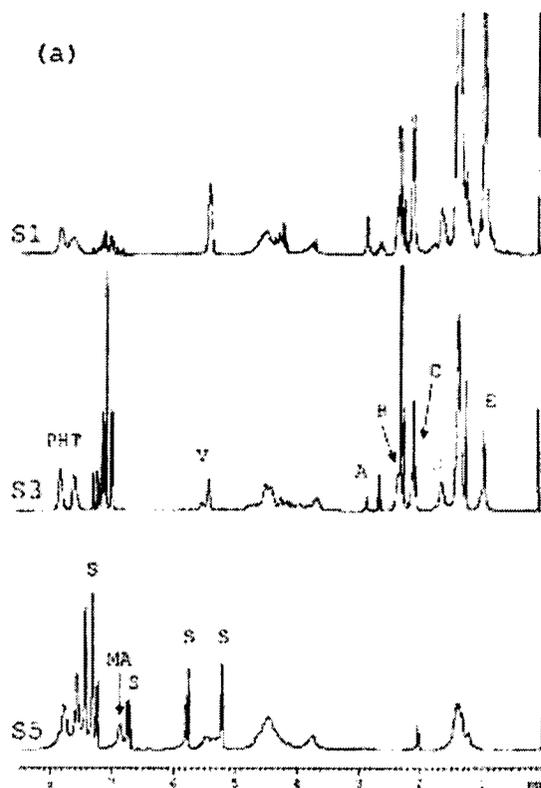


Figura 12 (a) espectro $^1\text{HRMN}$ de las resinas S1, S3 y S5 a 500.1 MHz en acetona-d. S indica el pico del proton del estireno del solvente en S5.

La figura 12(b) presenta el espectro de $^{13}\text{C-NMR}$ acoplado con protón de los poliésteres S1, S3 y S5. En la región 160-180 los grupos carbonílicos de los ácidos ftálico, maléico, y grasos aparecen bien separados los desplazamientos químicos que se resumen en la tabla I.

La región del carbono aromático (125-135) del espectro NMR contiene señales principalmente de PHT (75), MA(75) y carbonos vinílicos de los ácidos grasos insaturados (UFA). La presencia de UFA en las resinas S1, S3 y MA en la resina S5 fueron verificadas por las señales observadas en la región del carbonilo y aromático del espectro. Sin embargo, la región aromática se llena mejor en resinas disueltas en xileno (S2-S4) dando los múltiples picos de los carbonos aromáticos del xileno(72). La región 60-75 contiene picos originados a partir de los átomos de carbono directamente enlazados a un átomo de oxígeno, así que esto puede proveer información de los tipos de alcoholes incorporados en las resinas de poliéster. La

asignación de los picos en esta región, sin embargo, no puede ser hecha por simple comparación con el espectro de NMR de modelos de alcoholes libres y esterificados (72,75). Esto es porque la semejanza estructural de los alcoholes usados como materia prima, y el hecho que los desplazamientos químicos en el NMR son frecuentemente cambiados con respecto a los modelos de compuestos de bajo peso molecular. La región a campo alto (0-50) del espectro de ^{13}C -NMR contiene principalmente picos de carbonos metilénicos y metil de los ácidos grasos (73) y alcoholes (72,75) usados presentes en las resinas.

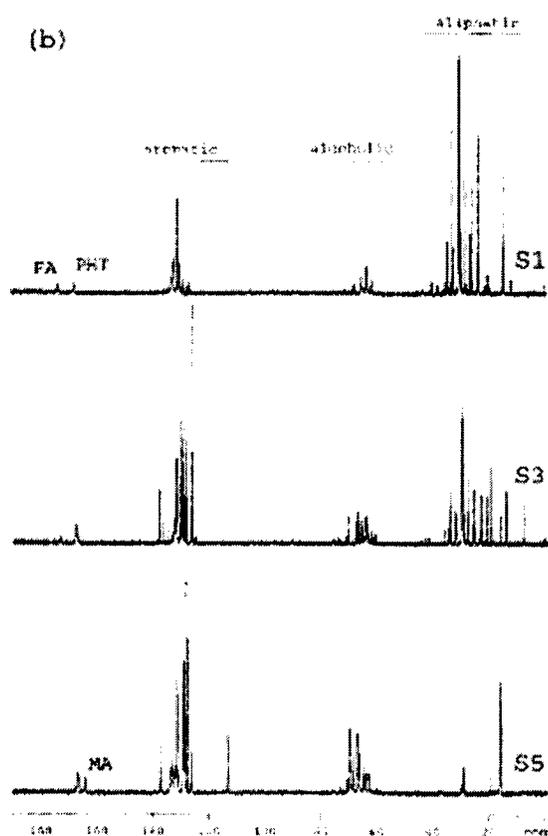


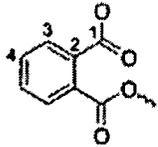
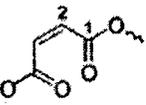
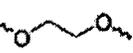
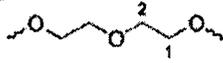
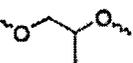
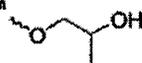
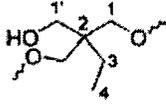
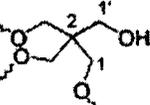
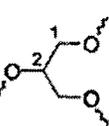
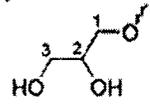
Figura 12 (b) espectro de ^{13}C -NMR de las resinas S1, S3 y S5 a 125.4 MHz en acetona-d.

El completo asignamiento del espectro ^{13}C y ^1H -RMN de las resinas fue hecho usando espectroscopia 2D de NMR como se describe a continuación.

Para las cinco resinas, espectros de ^1H - ^1H gCOSY y ^1H - ^{13}C gHMQC fueron adquiridos para la misma muestra usada para obtener el espectro 1D NMR. El espectro ^1H - ^1H gCOSY revela

conexiones entre protones vecinos en la cadena polimérica, mientras que el espectro de ^1H - ^{13}C gHMQC correlaciona átomos de carbono que están directamente enlazados a los protones, permitiendo el asignamiento para ambos espectros ^1H y ^{13}C 1D. Las unidades de monómero detectadas con la ayuda de 2D NMR en las resinas están reportadas en la tabla 8, con sus desplazamientos químicos en los espectros 1D ^1H y ^{13}C -NMR adquiridos en acetona- d_6

Tabla 8. Identificación de las unidades monoméricas en las resinas S1-S5 y sus desplazamientos químicos en ^1H - y ^{13}C -NMR medidos en soluciones de acetona-d.

Monomer unit ^a	NMR chemical shifts [δ]				Resin				
	^{13}C -NMR		^1H -NMR		S1	S2	S3	S4	S5
PHT 	166.8 132.2 131.0 129.0	C-1 C-2 C-3 C-4	7.55 7.75	H-3 H-4	+	+	+	+	+
MA 	164.1 133.2	C-1 C-2	6.85	H-2					+
EG 	62.8	CH ₂	4.6	CH ₂					+
DEG 	64.2 68.6	C-1 C-2	4.4 3.75	H-1 H-2					+
PG 	70.1 66.9 15.8	CH CH ₂ CH ₃	5.4 4.4 1.4	CH CH ₂ CH ₃				+	+
PGm 	70.5 66.8 19.1	CH CH ₂ CH ₃	4.1 4.4 1.2	CH CH ₂ CH ₃				+	+
TMP 	66.0 64.2 41.5/ 42.7 23.5 7.5	C-1 C-1' C-2 C-3 C-4	4.2 3.6 1.6 1.0	H-1 H-1' H-3 H-4			+	+	
PE 	63.2 61.1 44.4/ 43.0	C-1 C-1' C-2	4.2 3.7	H-1 H-1'	+		+		
TC 	69.2 62.2	C-2 C-1	nd ^b nd	nd nd	+	+	+		
MG-1 	63.5 65.2 70.5	C-3 C-1 C-2	H-3 H-2 H-2	3.6 4.2 4.0		+	+		
Oleic acid					+	+	+		
Linoleic acid					+	+	+		
Linolenic acid					+	+			
Lauric acid					+	+	+	+	
Eleostearic acid						+			
Ricinoleic acid							+		
Abietic acid						+			

La figura 13(a) presenta el espectro 2D ^1H - ^1H gCOSY del poliéster S5. La observación del pico cruzado atribuido al acoplado-J vecinal entre los protones CH/CH₂ y CH/CH₃ del propilenglicol (PG) incorporado en la estructura del poliéster permitiendo la asignación del PG (72). Los protones metilénicos H-1 y H-2 de la estructura del dietilenglicol (DEG) son también identificados (72) por el cruce de picos en el espectro de la figura 13(a). Mas adelante, la pequeña señal del metilo a 1.2 muestra conexión con un protón a 4.1. Estas dos señales son asignadas a los protones del CH₃ y CH perteneciendo a los grupos finales del PG del poliéster S5, denotado como PGm en la figura 13(a) y en la tabla 8.

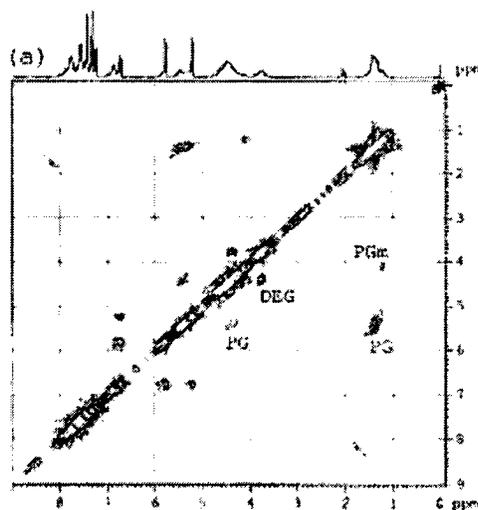


Figura 13 (a). Espectro ^1H - ^1H gCOSY 2D del poliéster S5. El rotulado indica el cruce de picos por los grupos finales de los alcoholes PG, DEG, y PGm.

El espectro ^1H - ^{13}C gHMQC de la figura 13(b) muestra dos picos en la región del metilo, los cuales provienen de la existencia de dos tipos distintos de grupos metilo en el poliéster, originados a partir de las unidades del PG y del PGm de la resina. Mas adelante, estos espectros hacen posible la asignación de las señales del carbono y protón de los grupos del PG, PGm, etilen glicol (EG), DEG, PHT y MA en el espectro 1D NMR reportado en la tabla 8.

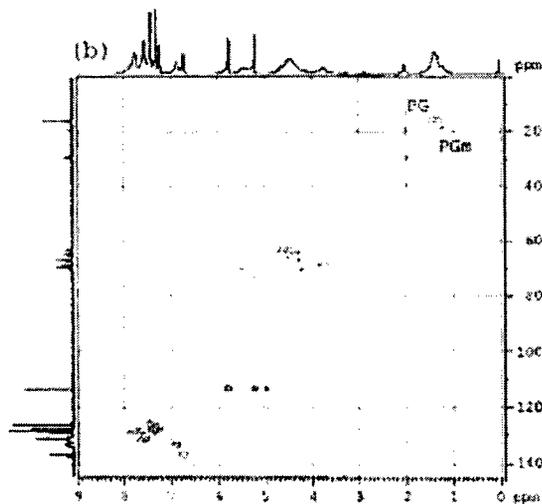


Figura 13(b). Espectro ^1H - ^{13}C gHMQC del poliéster S5. El rotulado indica los picos metilo de la estructura de los grupos terminales PG y PGm.

El espectro ^1H - ^1H gCOSY y ^1H - ^{13}C gHMQC del polioliol S4 está presentado en la figura 13(a) y (b) respectivamente. Comenzando con el espectro de la figura 13(b) se detecta la presencia de dos tipos de grupos metilo, los cuales corresponden a las unidades del TMP y éster laurico (73,75). Estas pueden ser diferenciadas por sus desplazamientos químicos en ^{13}C -NMR: el metilo del TMP (C-4) a 7.5 y el metilo del éster laurico a 14.0 ppm. Ambos picos del metilo muestran la conexión esperada en el espectro gCOSY de la figura 13(a): TMP H-4 con H-3 y el grupo metilo del éster laurico con el pico metilénico a 1.2 ppm. Otra característica del espectro gCOSY es la conexión del pico del protón a 5.4 con los protones a 1.4 y 4.4. Este sistema de protón es asignado al PG, el cual es verificado como un constituyente menor del alcohol en el polioliol S4. Estas asignaciones fueron soportadas por la observación de la señal correspondiente al grupo metilo del PG a 16.2 en el espectro de ^{13}C -NMR del S4 (no se muestra). El PG y los grupos terminales del TMP fueron también identificados en el polioliol S4, como se reporta en la tabla 8.

La figura 14 presenta el espectro 2D ^1H - ^1H gCOSY del polioliol S3. El cruce de picos en este espectro pude dividirlos en dos grupos, originados por los grupos éster linoléico o ricinoléico incorporados en el polioliol. El pico a 3.6 contiene un protón que se correlaciona un carbono a 71.0 en el espectro gHMQC 2D de la resina S3 (no se muestra), y es identificado como un

protón del ácido ricinoleico (75) $-\text{CH}(\text{OH})-$ el cual es el principal ácido graso en el aceite de castor. Estas asignaciones son verificadas por el cruce de picos a 3.6/2.25 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{V}$) y 3.6/1.39 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{V}$) en el espectro 2D $^1\text{H}-^1\text{H}$ gCOSY del S3 en la figura 4 (marcado como RIC). Otro cruce de picos observado originado a partir de los protones del ácido linoleico a una buena posición esperada (73,74), excepto a partir de las características del cruce de picos de H-4/H-3 TMP (comparado con al figura 13a) lo cual indica que el TMP es el componente menor en la resina S3. Las regiones del alcohol del espectro ^1H del S3 y S4 son también idénticas, conteniendo unidades principalmente de $-\text{CH}_2-\text{OCOR}-$ a 4-5 y unidades libres de $-\text{CH}_2\text{OH}$ a 3.6 originados a partir del TMP y PE, una buena posición esperada (75).

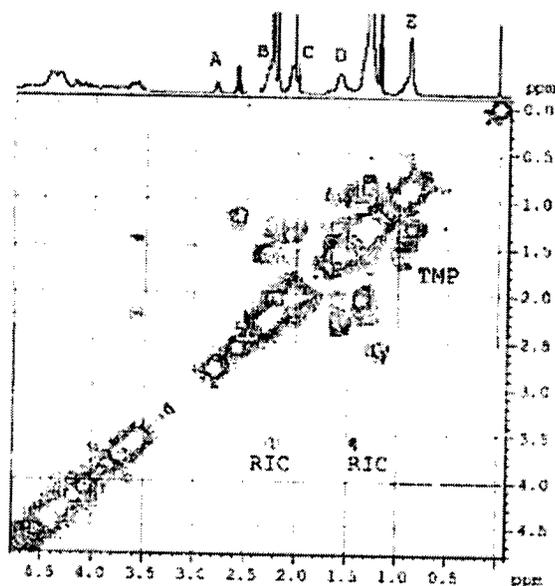


Figure 14. Espectro $^1\text{H}-^1\text{H}$ gCOSY 2D NMR de poliol S3. El cruce de picos es atribuido al ácido ricinoleico (RIC) y TMP son indicados en la figura

La figura 15 representa el espectro 2D $^1\text{H}-^1\text{H}$ gCOSY de la resina S2 alquil. El solapamiento de los picos de grupos metilo es observado en la región 0.85-1.0 del espectro ^1H -RMN. El pico del metilo a 0.95 en al figura 15 correlacionado con un pico del protón a 2.0, el cual prueba que las características de los fragmentos del ácido linoléico $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ se presentan en la resina S2. La correlación del pico del metilo a 0.85 con el pico intenso del metileno a 1.3 es atribuida al ácido linoléico, oleico y los ácidos grasos saturados, como se esperaba en las resinas alquil modificadas con aceites grasos (73). De especial interés son los

dos picos correspondientes a carbonos vinilicos con desplazamientos químicos a 120.9 y 123.2, los cuales son asignados a carbonos vinilo del ácido abietico (75), el mayor constituyente del aceite rocín.

El examen del espectro de ^{13}C de la resina S2 a una escala vertical incrementada revela la presencia de picos de pequeña intensidad originados a partir del resto de átomos carbono del ácido abietico al desplazamiento química esperado (75). También los grupos isopropil y metilos del ácido abietico fueron detectados en el borde del espectro de resonancia de protón a 1.0 figura 15, esto verifica que la resina S2 fue modificada con una pequeña cantidad de rocín.

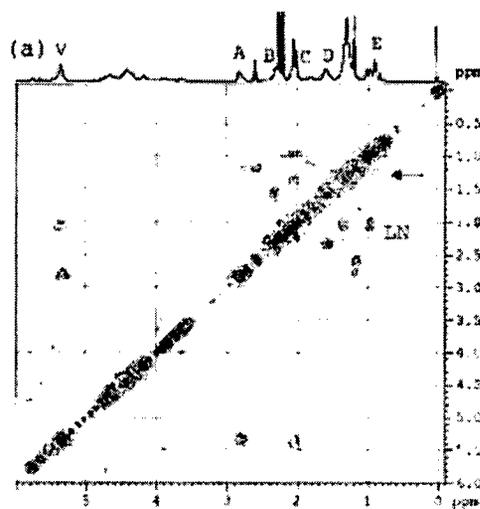


Figura 15. Espectro ^1H - ^1H gCOSY 2D de la resina S2. El cruce de picos del metilo del ácido linoleico es rotulado, la flecha indica cruce de picos del metilo atribuido a otro ácido graso con grupos metilo.

Al mismo tiempo los componentes de los picos del ^1H -RMN han sido determinados con la ayuda de técnicas 2D NMR, sus integrales, las cuales están relacionadas con la concentración molar de cada tipo de protón en la resina, pueden ser usadas para obtener información de la composición química.

Unidades ftalato y éster maleato fueron cuantificadas por sus picos de protones aromáticos correspondientes, mientras que el contenido de ácidos grasos (AG) fue calculado a partir de los picos de protones de metilenos D (ver la figura 12a).

La proporción molar de los diferentes alcoholes presentes en las resinas fue calculada a partir de las correspondientes integrales de los metilenos en la región de 3.5-4.5 ppm (PE, GL, DEG) y/o en la región 1.0-1.6 ppm (TMP).

El ácido abietico en S2 fue cuantificado por sus grupos metilo e isopropilo a 1.0 ppm. Solo el ácido linoleico contribuye al pico A (figura 12a), por eso este pico fue usado para calcular la cantidad de ácido linoleico en S3. La razón molar de los diferentes componentes de las resinas S1-S5, calculadas por ¹H-RMN, es presentado en la tabla 9.

Tabla 9.

Composición química (mol%) de las resinas poliéster y alquil por espectroscopia 1H-NMR

Resin	Diacid (mol %)			Fatty acid (FA) ^c (mol %)	Alcohol (mol %)							
	PHT	MA	Total ^b		GL	PE	TMP	PG	DEG	Total	UN ^d	TUN ^d
S1	24	—	24 (24)	49 (63)	17	10	—	—	—	27	0.71	0.35
S2	32	—	32 (34)	34 (36)	35	—	—	—	—	35	1.03	0.32
S3	38	—	38 (38)	26 (41)	2	22	12	—	—	36	0.75	0.20
S4	43	—	43 (50)	19 (25)	—	—	33	5	—	38	—	—
S5	33	16	49	—	—	—	—	37	14	51	—	—

^a GL es el contenido de glicerol.

^b el contenido de anhídrido maléico (wt%) es dado entre parentesis.

^c la resina S2 contiene 3.5% de ácido abietico; S3 contienen 6.5% de ácido linoléico y 19.5% de ácido ricinoleico; S4 contienen solo ácido laurico.

^d UN Numero promedio de dobles enlaces por molécula de ácido graso y TUN = (UN x FA)/100.

Esto es interesante para notar que el porcentaje molar NMR del éster ftalico (PHT) en la tabla 9 es similar al porcentaje de anhídrido ftalico en la polimerización, mientras los acidoa grasos (FA) se encuentran en menor cantidad, comparado al porcentaje de aceite de las resinas. La abundancia de dobles enlaces, en resinas estudiadas, es directamente relacionada con sus propiedades de calorimetría y dureza, dando en general un incremento en el numero de dobles enlaces que conducen a un rápido endurecimiento, durante el secado, a través del entrecruzamiento de los fragmentos de acidos grasos. La tabla 9 reporta los valores de UN, los cuales son el numero promedio de dobles enlaces por moléculas de ácidos grasos en cada resina. Este parámetro es calculado comparando la intergral del pico V (protones vinilo) con el pico D (ver figura 12a), los últimos picos se refieren a todos los ácidos grasos en la resina. La

resina S2 tiene los valores mas altos de UN en la tabla 9 porque tiene un alto contenido en ácido linoleico y eleostearico, los cuales tienen tres dobles enlaces por molécula de ácido graso. Adicionalmente, la presencia de dobles enlaces conjugados en el ácido eleostearico dan a la resina S2 capacidades de secado rapido. De cualquier modo, el numero actual de dobles enlaces en una resina también depende del porcentaje molar de aceite en la resina.

Tawfik (38), preparo una resina de poliéster insaturada basada en reacciones de oligómeros obtenidos a partir de la depolimerización de productos de PET reciclado con anhídrido maléico (MA) y ácido sebásico (SA). La estructura de los poliésteres producidos fue comparada con los preparados a partir de los reaccionados con dimetil tereftalato con anhídrido maléico y ácido sebásico con espectroscopia de IR y NMR. Las resinas de poliéster entrecruzadas a través del curado con estireno en presencia de varias cantidades de agua con peróxido de benzoilo como iniciador.

El poliéster insaturado fue preparado vía mezcla de oligómeros PET con anhídrido MA y SA en una proporción molar de 1.1/0.5/0.5 a 150°C y luego incrementando 10°C/h hasta subir a 210°C, hasta que el número de ácido alcanza 35 ± 2 mg de KOH/g.

La resina UP (P2) basada en dimetil tereftalato (DMT) se obtuvo a partir de la reacción bis-2-hidroxipropil tereftalato (BHPT) con MA y SA en una razón molar de 1.1/0.5/0.5.

Cada UPs preparada (P1 y P2) se mezclo con estireno (70/30). Los WEPs (WEP1 preparada a partir el poliéster P1 y WEP2 a partir del P2) fueron preparados por la dispersión de 50 % en peso de agua y varias concentraciones de TEA como un emulsificante (0.05-1 mmol/g) El curado de cada prepolímero poliéster (conteniendo 0.2 mmol/g TEA) fue obtenido por la adición de 2 % en peso de Bz_2O_2 como iniciador.

Los espectros 1H RMN de los poliéster preparados son totalmente similares, como se muestra en la Fig. 16. La estructura de los dos poliésteres, como también el desplazamiento químico se ilustra en la Fig. 17.

Yuan y col. (30) estudiaron mediante ^{13}C -NMR la modificación de un poliéster insaturado con un alil éter, y su comportamiento en el curado con UV y con aire. Los oligómeros de poliéster insaturado modificado con alil-éter fueron sintetizados a partir de polietilenglicol (PEG), anhídrido maléico (MAH), y mono trimetilol propano alil-éter (TMPAE). Los productos fueron formulados y aplicados en viarios sustratos y colocados en una línea de curado de UV equipada con una lámpara de mercurio de 2400 W.

La polimerización del poliéster insaturado alil éter modificado (AUPE) y vinil éter (VE), usado como un reactivo diluyente para los dos recubrimientos curables han sido estudiado por IR por (33) Huiya Yuan, Xueyi Lu, Zhaohua Zeng, Jianwen Yang, Yonglie Chen observando que el curado con UV en atmósfera de N_2 , la conversión a maleato y la total conversión decrece con el incremento del contenido de aliloxi. Sin embargo, la concentración de AE, juega un papel muy importante en la cinética de copolimerización porque controla la velocidad de iniciación y además se ha observado la copolimerización de vinil éter (VE) con Alil éter (AE), la cual pude ser confirmada por espectroscopia de ^{13}C -NMR del curado de las películas con baja densidad de entrecruzamiento, en el cual la señal característica del desplazamiento químico de $-\text{CH}_2-$ en $-\text{VE-AE}-$ que aparece alrededor de 40 ppm (Fig.18).

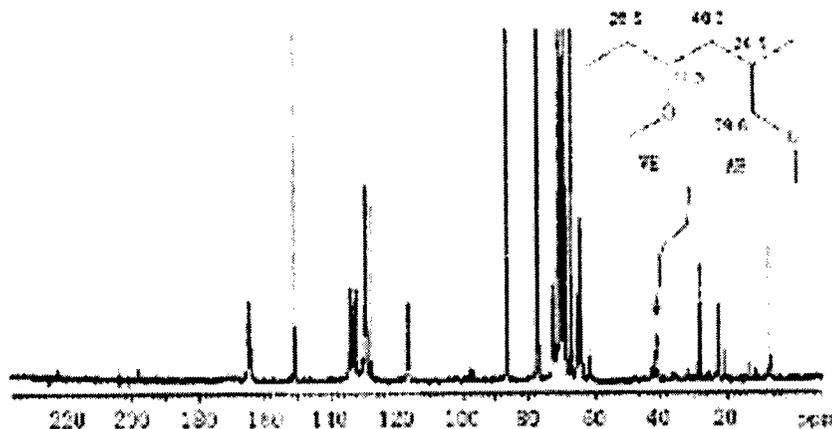


Figura 18. Espectro de ^{13}C -NMR del recubrimiento curado con UV/aire con baja densidad de entrecruzamiento después de la irradiación UV en N_2 .

3.2 Espectroscopía de Infra- Rojo (FTIR)

Bradley L. y col. (1) desarrollaron una técnica de espectroscopia IR-cercano para la caracterización de resinas de poliéster insaturado. El objetivo de su investigación es el desarrollar NIR como una técnica de caracterización de la reacción de curado en masa de resinas UPE con estireno, primero usando un compuesto modelo para identificar y cuantificar la reacción de curado en resinas UPE.

Estudios preliminares durante el curado del poliéster insaturado con estireno reveló una disminución en la absorbancia de un pico a 1629, 2088, 2117 y 2227 nm (76). Para asignar estos picos a los grupos funcionales, se analizó un modelo compuesto. En la figura 19 el benzonitrilo en la mezcla no muestra absorbancia significativa. Una disminución en la concentración molar relativa de estireno en las mezclas resulta en una disminución en la absorbancia de los picos a 1629, 2117 y 2227 nm. Los modos fundamentales de vibración responsables de estos picos fueron determinados analizando espectros de IR medio para las mezclas de estireno/etilbenceno. La absorbancia de los picos a 3083 cm^{-1} (estiramiento del metileno terminal C-H), 1630 cm^{-1} (estiramiento C=C), 1413 cm^{-1} (CH_2 deformación), 991 cm^{-1} (torsión trans fuera del plano en $\text{CH}_2=\text{CHR}$) y 908 cm^{-1} (torsión fuera del plano del CH_2 en $\text{CH}_2=\text{CHR}$) también decrecen con la disminución de la concentración de estireno. Considerando solo la frecuencia de las vibraciones fundamentales la cual muestra una disminución en la absorbancia con la disminución de la concentración de estireno, la posición de varios sobretonos y/o combinaciones de bandas se predijeron. El primer sobretono del metileno terminal C-H en estireno, ignorando los efectos de aromaticidad, es esperado que ocurra aproximadamente el doble de la frecuencia de la vibración fundamental, $2 \times 3083 \text{ cm}^{-1} = 6166 \text{ cm}^{-1} = 1622 \text{ nm}$. Ya que las bandas de sobretono debidas a las transiciones fundamentales originadas cerca de 2000 cm^{-1} son raramente observadas en el NIR debido a la baja probabilidad que tales transiciones ocurran, no esperamos que aparezca cualquier otra banda de sobretono.

Sin embargo, combinaciones de bandas involucrando metileno terminal C-H se predijeron a $3083 + 1630 \text{ cm}^{-1} = 4713 \text{ cm}^{-1} = 2122 \text{ nm}$ y $3083 + 1413 \text{ cm}^{-1} = 4496 \text{ cm}^{-1} = 2224 \text{ nm}$ derivadas a partir de esta combinación con el estiramiento $-\text{C}=\text{C}-$ y la deformación $-\text{CH}_2$,

respectivamente. A partir de las asignaciones de los picos en IR medio, prediciendo la absorbancia de los picos en NIR y la observación de los picos en la región NIR del espectro, nosotros asignamos el pico a 1629 nm para el primer sobretono de la vibración de estiramiento del metileno terminal C-H en el estireno. Los picos observados a 2117 y 2227 nm se concluye, son la combinación de bandas debido a la combinación del estiramiento del metileno terminal C-H con el estiramiento del $-C=C-$ y con la deformación del CH_2 , respectivamente.

El espectro NIR obtenido a partir del modelo de las mezclas de dietilen fumarato/dietilen succinato se muestra en la Fig. 19. Una disminución en el pico del NIR a aproximadamente 2087 nm como también cerca de 1660 nm se observo con una disminución de la concentración del dietil fumarato en las mezclas. A partir del espectro de IR medio para el modelo de mezclas dietil fumarato/dietilen succinato, se noto una disminución severa en los picos del IR medio con una disminución en la concentración de dietilen succinato incluyen los picos a 3077 cm^{-1} (vibración del estiramiento del C-H), 1646 cm^{-1} (estiramiento del $-C=C-$), 980 cm^{-1} (torsión fuera del plano trans $RHC=CHR$) y 775 cm^{-1} . Mientras el estiramiento C-H a 3077 cm^{-1} es débil, el análisis de la integral de la integral del área del pico a esta frecuencia se encontró que es lineal con la concentración del dietil fumarato. En la base del espectro del IR medio, el primer sobretono del estiramiento C-H puede predecirse que ocurra a $2 \times 3077\text{ cm}^{-1} = 6154\text{ cm}^{-1} = 1625\text{ nm}$, mientras la combinación del estiramiento del C-H con el estiramiento del $-C=C-$ se espera que apareciera a aproximadamente $3077 + 1646\text{ cm}^{-1} = 4723\text{ cm}^{-1} = 2117\text{ nm}$. Sin embargo, el espectro NIR del modelo de mezclas del dimetilfumarato/dietilsuccinato muestra un hombro a 1662 nm y un pico a 2087 nm el cual decrece con la disminución de la concentración de las dobles ligaduras. Por lo tanto, la asignación de estos dos picos para el primer sobretono del estiramiento C-H y una combinación del estiramiento C-H con el estiramiento $-C=C-$ será mas que nada invalida. Futuros análisis de alto orden armónico (sobretono) y bandas combinadas involucrando estos, revela que la combinación del segundo sobretono de la torsión fuera del plano del enlace trans $RHC=CHR$ a $980 + 3077\text{ cm}^{-1} = 6017\text{ cm}^{-1} = 1662\text{ nm}$, puede ser la mejor explicación de la desaparición del hombro a 1660 nm. Experimentos adicionales llegan a la evidencia, a partir del hecho que el espectro NIR del modelo de mezclas de dietilmaleato/dietilsuccinato no posee un hombro el cual decrece con la

disminución de la concentración del dietilmaleato a 1660 nm, el espectro de IR medio no posee un pico a 980 cm^{-1} asociado con la torsión del $\text{RHC}=\text{CHR}$.

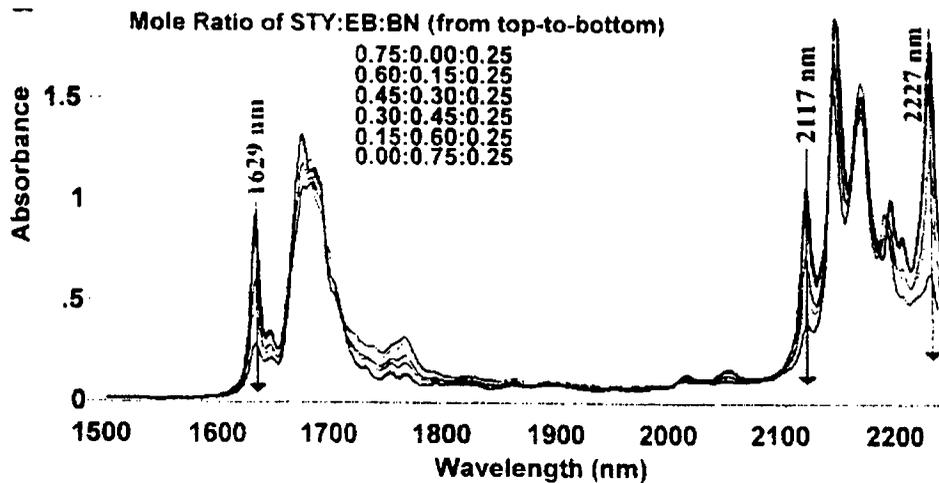


Figura 19. Espectro IR de la mezcla estireno/etilbenceno. BN se adiciono para referencia interna del IR medio.

Soon-Joon y col. (27) prepararon poliésteres insaturados curados por UV para recubrimientos. Y analizaron los efectos de diferentes polioles y ácidos sobre las propiedades del curado por UV. Los prepolímeros de poliésteres insaturados se prepararon a partir de tres diferentes polioles etilen glicol (EG), dietilen glicol (DEG) y propilen glicol (PG) y de tres diferentes ácidos anhídrido tetrahidroftalico (THPAN), ácido tereftalico (TPA) y anhídrido trimaléico (TMA). Los recubrimientos curables con UV los preparados a partir de los prepolímeros y el 2-hidroxi-2-metilfenolpropano-1-ona como fotoiniciador con agua destilada como disolvente. El trimetilolpropano dialil éter fue usado como un inhibidor del curado con aire.

Los espectros de IR de los prepolímeros poliéster insaturados antes y después de la irradiación con UV fueron tomados para compara el grado de curado. La Fig. 20 muestra un espectro típico de IR de un poliéster insaturado antes y después de la irradiación por 3 a 9 s. El poliéster insaturado fue identificado por los picos característicos alrededor de 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) y 810 y 1636 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). El poliéster insaturado tiene bandas de absorción $\text{C}=\text{C}$ a 810 y 1636 cm^{-1} antes de la irradiación con UV, pero las bandas desaparecen con el tiempo. Estas

bandas fueron usadas para determinar el grado de fotopolimerización. Los resultados en la Fig. 2 indican que el curado se completo después de 9 s.

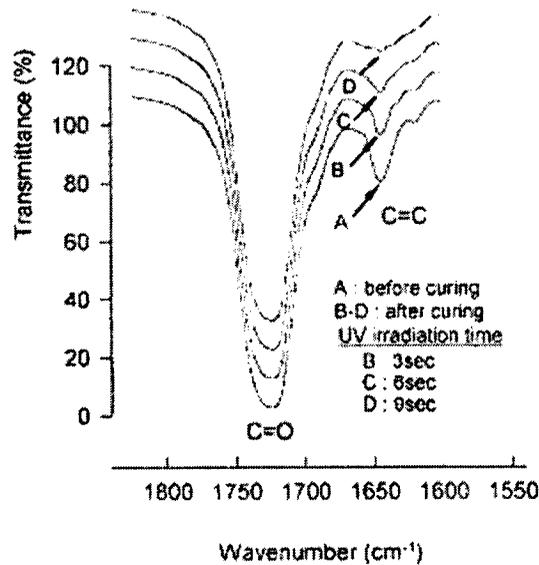


Figura 20. Espectro infrarrojo del poliéster insaturado antes y después del curado con UV

El grado de curado de los poliésteres insaturados después de la exposición con UV fue también medida en términos de contenido de gel. Se encontró que experimentaron un dramático incremento en el contenido de gel arriba de 85% a 3.0 s, pero después de eso tuvieron pequeños aumentos en el contenido de gel, con el incremento del tiempo. El contenido de gel se incrementa cerca de 90% después de 12 s, independientemente del tipo y contenido del poliol o del ácido usado. Es generalmente aceptado que el contenido de gel de 90-95% indica un curado completo en el recubrimiento en madera o piso (77).

Kou y col. (26) investigaron la influencia de la temperatura de irradiación, el contenido de comonomero, el espesor de muestra y la concentración del fotoiniciador sobre la cinética de polimerización del poliéster aromático ramificado acrilado (HAAPE), con mediciones IR y DSC. Para el análisis de la profundidad de curado, la resina HAAPE conteniendo 3wt% de Irgacure-184 fue untada sobre una película de polipropileno (PP) de 5 μm de espesor con un recubrimiento para obtener una película de espesor determinado (0.5 mm). En la parte superior de este PP recubierto, una segunda película de PP fue adherida. Este sándwich fue usado como

la parte superior del sistema UV-curable. Otro sándwich recubierto con un espesor de 10 μm , fue usado como la capa base del sistema curable. El primer sándwich fue puesto en la parte superior del segundo sándwich y expuesto a la luz UV (78). Después, el espectro de IR del segundo sándwich fue registrado cada 5 s. Pt fue indicado por la reducción en la intensidad del pico a 815 cm^{-1} . Finalmente, la curva de Pt contra el tiempo de irradiación a 0.5 mm de profundidad de las películas obtenidas. En el mismo procedimiento, curvas de Pt a diferentes profundidades (1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 mm) fueron obtenidas. En este experimento, la transmisión de luz UV en el rango de longitud de onda de 250-390 nm fue casi del 100% para las películas de PP.

Schulze y col. (17) reportaron sobre la modificación de poliésteres insaturados por los grupos terminales del poli(etilenglicol) para influenciar el comportamiento de la solución en estireno y para modificar las propiedades mecánicas de la resina curada. La síntesis se realizó por la reacción del grupo carboxilo terminal del poliéster insaturado con polietilen glicol mono metil éter de pesos moleculares a partir de 350 a 2000 g/mol. El primer paso es la reacción de policondensación de los monómeros anhídrido ftálico, anhídrido maléico, y 1,2-propanodiol (ver composiciones en tabla 10), la cual conduce al poliéster con grupos hidroxilo y carboxilo terminales. El segundo paso consistió en la adición del polietilen glicol mono metil éter y al acoplarse estos a la reacción con los grupos terminales hidroxilo y carboxilo conducen a la formación del copolímero en bloque.

Tabla 10. Composición de los polímeros sintetizados 1-6

Sample	MA/PA Ratio	M_n of PEG Segment (g/mol)
1	1 : 2	—
2	1 : 2	350
3	1 : 2	550
4	1 : 2	750
5	1 : 2	2000
6	2 : 1	350

El espectro de IR del copolímero en bloque (Fig. 21) no demuestra una señal amplia típica de grupos ácidos ($3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), como se presenta en el espectro de IR del poliéster del primer paso de la reacción.

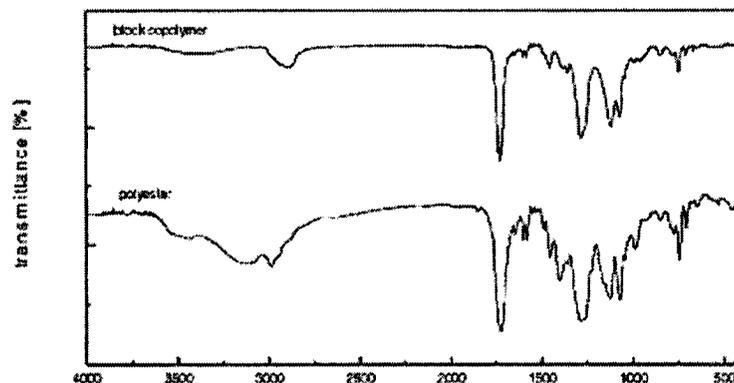


Figura 21. Espectro infrarrojo del copolímero en bloque 3 y su correspondiente poliéster insaturado a partir de la primera reacción antes de adicionar poli(etilenglicol) mono-metil éter.

La aplicación de la técnica de infrarrojo tuvo su utilidad en determinar la desaparición de los grupos terminales después de la copolimerización, si embargo, la información mas detallada, sobre la estructura del copolímero y la efectividad de la reacción de acoplado, se obtuvo complementando el análisis por una combinación de GPC, IR, ^1H -RMN, y ^{13}C -RMN, La utilidad de los datos obtenidos por ^1H -RMN, y ^{13}C -RMN, se discutió anteriormente, en la sección de espectroscopía de RMN.

El progreso del segundo paso de la reacción se muestra en la figura 22. ya que el peso molecular (M_n) decrece después de añadir el polietilen glicol mono metil éter, junto con la adición de un componente de bajo peso molecular a la mezcla del poliéster y con las reacciones de transesterificación.

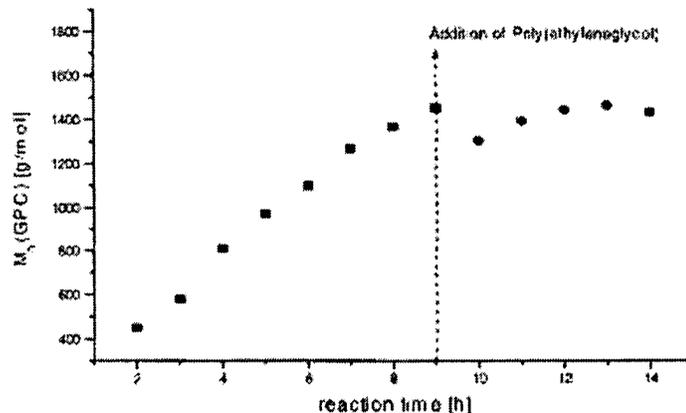


Figura 22. Progreso de la policondensación del copolímero en bloque 4. M_n fue determinado por GPC en THF (detección RI).

Skrifvars y col. (37) estudiaron el proceso de curado de resinas de poliéster insaturado, resinas vinil éster usando el proceso de espectroscopia Raman. Las resinas fueron curadas y se grabó un espectro Raman durante la reacción de curado. Identificaron los cambios espectrales, y a partir de las intensidades, pudieron monitorear el proceso de curado. Los cambios espectrales en los poliésteres insaturados son atribuidos a la reacción de curado, puede verse claramente en la Fig. 23, donde el espectro Raman para la resina de poliéster insaturado es comparado con un espectro de estireno y un espectro para el mismo poliéster insaturado sin estireno. El principal cambio espectral originado a partir de componente estireno en la resina, y la intensidad de varias bandas fuertes decrecen durante el curado.

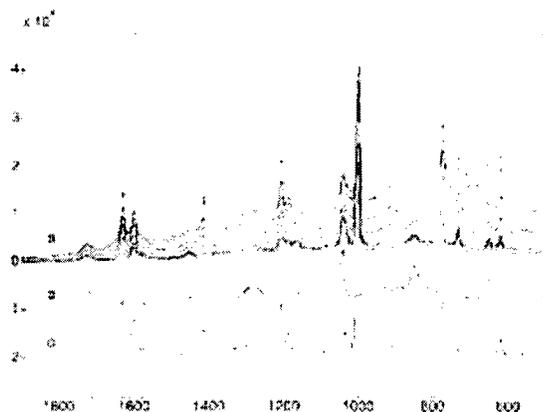


Figura 23. Cambios en el espectro Raman durante el curado de la resina de poliéster insaturado (a). El origen de las bandas puede ser vistas por comparación del espectro Raman de la resina de poliéster insaturado que no contiene estireno (b) y con estireno (c).

El espectro Raman en la región de $1800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ para las muestras curadas y no curadas se muestran con mas detalle en la Fig. 24, y la interpretación de las bandas están mencionadas en la tabla 11. En esta área todos los picos necesarios para el monitoreo del curado pueden ser asignados.

Tabla 11. Bandas Raman para el espectro a partir de la resina ENDUR M 105

Peak number	Wavenumber (cm^{-1})	Assignment	Component
1	1720	C=O	UP
2	1660/1645	C=C <i>trans/cis</i>	UP
3	1620	C=C vinyl	Styrene
4	1600/1580	C=C aromatic	UP and styrene
5	1460	C-H saturated	UP
6	1410	C-H vinyl	Styrene

El aumento de la inclinación del espectro es atribuido a la fluorescencia de la muestra, y para esto es necesario utilizar una línea base por separado, para cada grupo funcional, cuando se calcule su intensidad.

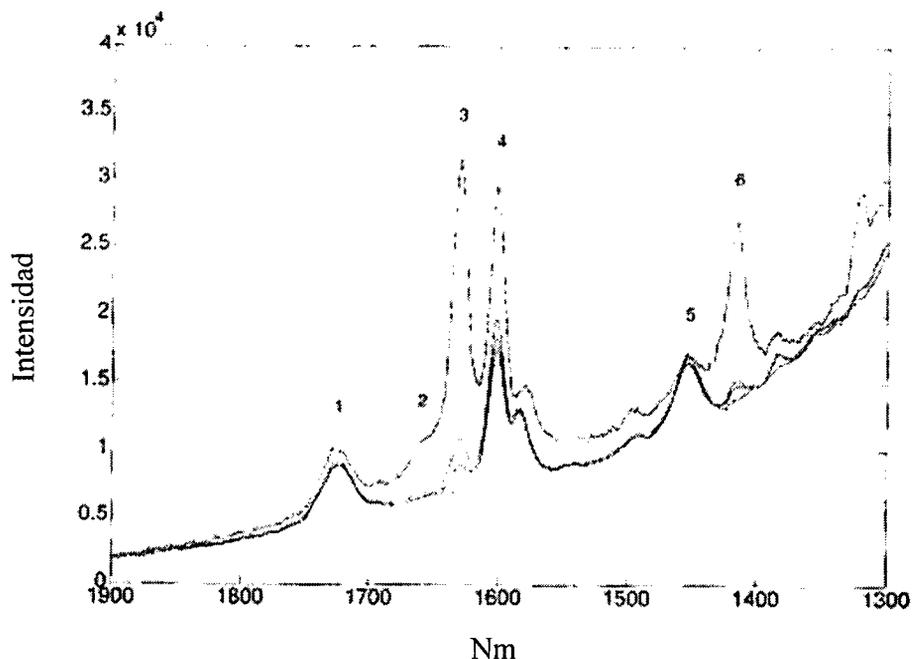


Figura 24. Espectro raman del poliéter insaturado (2 wt% de peróxido), antes de empezar el proceso de curado, 30 h y 14 días, y después de a 24 h después de curado a 50°C.

La intensidad de la banda vinil C=C a 1630 cm^{-1} , originada a partir del doble enlace del estireno, decrece después de 30 hrs y al final del curado la banda disminuye completamente.

La banda vinil C-H a 1410 cm^{-1} originada a partir del estireno también decrece. La intensidad del carbonilo a 1730 cm^{-1} no cambia, y esta señal puede usarse como un estándar interno. La intensidad de la banda saturada C-H a 1460 cm^{-1} incrementa escasamente porque los grupos vinil C-H son transformados a grupos saturados C-H durante la reacción de entrecruzamiento. La intensidad de la banda aromática C=C a 1600 cm^{-1} también decrece, pero no mucho como la banda C=C vinilica. En parte esto se atribuye no solo a la evaporación del estireno, durante el comienzo de la reacción de entrecruzamiento, sino también al cambio del espectro de la molécula del estireno durante la reacción de curado.

Una estimación cuantitativa, de los cambios espectrales durante el proceso de curado, se obtiene por la razón de la intensidad de la banda C=C y de la banda C=O. Esto se muestra en la Fig. 25, donde la resina fue curada con 2 wt % de MEK peróxido. Arriba de 20 min la razón es constante y no se ha comenzado el entrecruzamiento. La reacción de entrecruzamiento después procede rápidamente después de lograr el punto gel y esperando 2 hrs aproximadamente 80% los dobles enlaces han reaccionado.

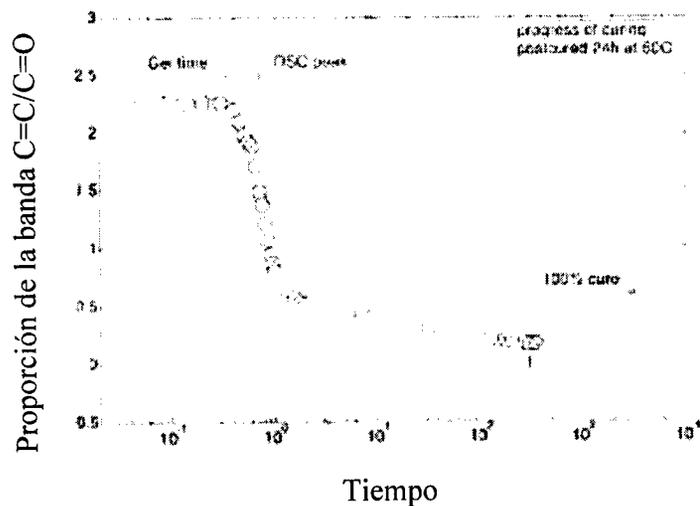


Figura 25. Proporción de la banda C=C/C=O en el espectro Raman del poliéster insaturado. La resina fue curada con 2 wt% de peróxido. El tiempo de gelación y el tiempo para el máximo pico exotérmico del DSC son marcados.

Como se mencionó anteriormente, Tawfik (38) comparó por espectroscopia de IR y RMN, la estructura de los poliésteres producidos a partir de la depolimerización de PET reciclado y posterior esterificación con anhídrido maléico y ácido sebácico (poliéster P1), con los preparados a partir de los reaccionados con dimetil tereftalato con anhídrido maléico y ácido sebácico (poliéster P2).

Los espectros de IR de los dos poliésteres, P1 y P2, fueron totalmente similares (Fig. 26) y mostraron las siguientes bandas: una banda a 3500 cm^{-1} característica del estiramiento de grupos OH y bandas a $2860\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ podrían ser para los estiramientos CH de las frecuencias de CH_3 y CH_2 de los grupos aromáticos y olefinicos. También la figura 26 muestra una fuerte banda a 1721 cm^{-1} debido a la frecuencia del estiramiento del grupo carbonilo de los ácidos alifático y aromático y ésteres. La fuerte banda a 980 cm^{-1} se debió a la frecuencia de enlace trans-olefínico CH y pudo indicar la isomerización del ácido maléico y el fumárico en la estructura del poliéster, y las bandas a $730\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ indicativas totalmente de la presencia de residuos cis-olefínico y aromático en la cadena del poliéster.

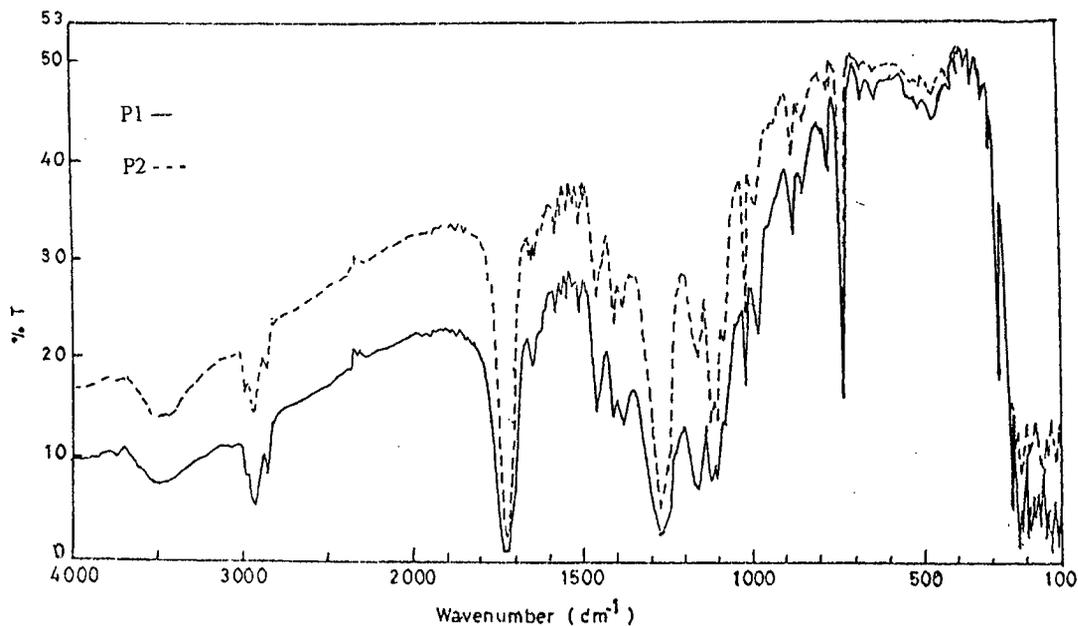


Figura 26. Espectro IR del los poliésters P1 y P2.

Yuan y col. (30) sintetizaron oligómeros de poliéster insaturado alil-éter modificado a partir de polietilén glicol (PEG), anhídrido maléico (MAH), y mono trimetilol propano alil-éter (TMPAE), y realizaron el estudio de caracterización por espectroscopía FT-IR.

Los recubrimientos curables fueron preparados a partir de los oligómeros usando vinil éter como un diluyente reactivo. El espectro de IR muestra que el enlace C=C en la composición de los recubrimientos tiene una polimerización parcial después de ser curados por UV o por aire.

El espectro de IR del oligómero se muestra en la Fig. 27. La aparición de un pico de absorción fuerte cerca de 1297 y 1159 cm^{-1} es asignado al estiramiento de ésteres O=C-O-. Se puede observar que no hay picos en 1760 y 1950 cm^{-1} para el anhídrido maléico, y la desaparición del pico a 910 cm^{-1} asignado para el estiramiento C-O del anhídrido.

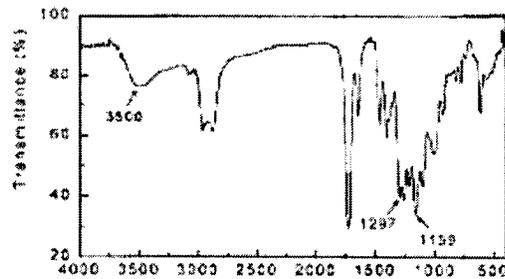


Figura 27. Espectro FTIR del oligómero AUPE.

Los espectros de las películas, obtenidas después del curado, se muestran en la Fig. 28. Para la investigación de la polimerización de vinil eter (VE), anhídrido maléico (MA) y alil eter (AE), la banda de estiramiento C=C se ubicó a 1620 cm^{-1} , y la banda de estiramiento de C=C del MA/AE se ubicó a 1638.3 cm^{-1} . Estas bandas y la del alqueno =C-H a $929\text{ y }982\text{ cm}^{-1}$ se agotan después de ser irradiados con UV o al ser expuestas al ambiente. Los picos de absorción que no desaparecen completamente sugieren que el enlace C=C no polimerizó totalmente. Es difícil observar el comportamiento de la reacción del enlace C=C individualmente para el MA y AE por FTIR, porque la absorción en IR de estos dos tipos de enlace C=C están sobrelapados.

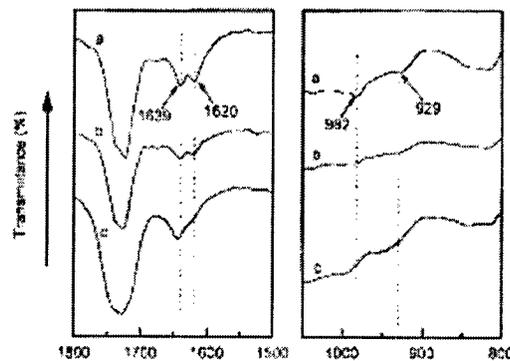


Figura 28. Espectro de las películas (a) antes del curado, (b) después del curado UV y (c) después del curado con aire.

También Yuan y col. (33) estudiaron el comportamiento del curado con aire y UV en una posterior investigación del trabajo antes mencionado. Estudiaron por IR el efecto del fotoiniciador y el peróxido que inducen la polimerización del poliéster insaturado modificado

con alil éter (AUPE) y con vinil éter (VE), usados como reactivo diluyente para el curado con UV y aire de los recubrimientos. El ATR-IR muestra los diferentes mecanismos de curado que ocurren en el sistema AUPE/VE durante el proceso de curado por aire.

En este estudio se pudo calcular fácilmente la conversión final a partir del área de la absorción del doble enlace. La Fig. 29 es el espectro de IR de la muestra, mostrando la banda de estiramiento C=C de VE (1638.3) cm^{-1} y el estiramiento del enlace C=C del MA/AE (1638.3 cm^{-1}). El espectro sobrelapado pudo ser resuelto por deconvolución Lorentzian. Una coincidencia satisfactoria se muestra en la figura 29, confirmando la separación de las dos bandas.

La conversión fue medida usando la corrección de la línea base de la banda VE a 1620 cm^{-1} y la banda del MA a 1296 cm^{-1} . La conversión total del doble enlace carbono-carbono de la mezcla, fue monitoreada por la banda del estiramiento C=C, en la zona a partir de 1566 a 1673 cm^{-1} . La banda a 1386 cm^{-1} del grupo metil fue usada como referencia interna.

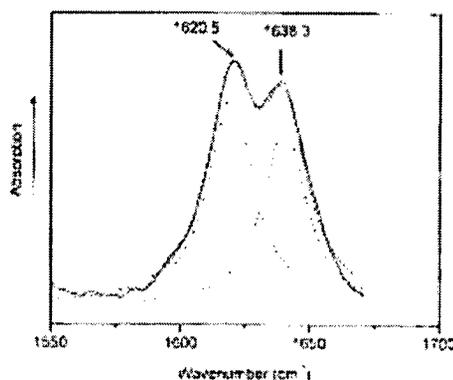


Figura 29. Deconvolución del espectro IR usando la función Lorentzian.

La misma mezcla de los recubrimientos curables es monitoreada expuesta al aire por 24 hrs. El espesor de la muestra fue de 130 μm . Dos lados de la película fueron puesta separadamente sobre KRS-5 45° en el ATR a temperatura ambiente.

El espectro de ATR-IR de la superficie, y a diferentes espesores de profundidad de las películas curadas, fueron obtenidas usando un equipo modelo 210 (Nicolet USA corp.) con unidad ATR y 64 barridos a una resolución nominal de 4 cm^{-1} . La substracción del espectro se

hizo sustrayendo el espectro a diferente espesor de la superficie, igual que en el caso anterior, la banda a 1386 cm^{-1} del grupo metilo se uso como referencia interna.

La diferencia de IR de absorción de la superficie y del espesor de las películas curadas han sido probadas por la interpretación de espectros de ATR-IR como se muestra en la figura 30.

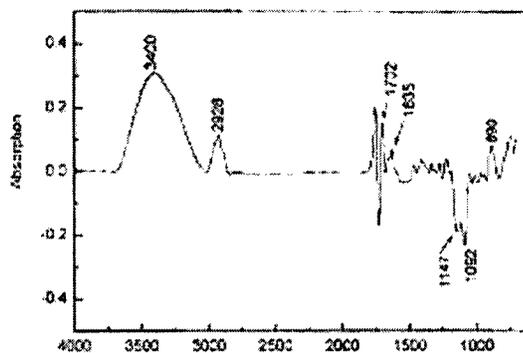


Figura 30. Espectro ATR-IR resultante de la sustracción de la superficie curada y la parte inferior de la película, curada con aire.

Los picos de absorción cerca de 2982 y 1702 cm^{-1} revelan la formación del aldehído con un alto nivel en la superficie de la película curada, pero muy poco o nada de aldehído se formo en el interior de la muestra.

La banda de absorción de la flexion $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ fuera del plano, de MA que aun puede verse a 1635 cm^{-1} , sugiere que el contenido del doble enlace MA de la superficie es mas alto que en el espesor de la película curada. Por otra parte, la absorción del enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ en AE a 1164 y 1092 cm^{-1} aparece como un pico negativo, implicando que la estructura del enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ en AE se destruyo de la superficie, el cual todavía permanece en el espesor después del curado en aire. Es obvio que para el sistema de doble curado AUPE/VE, existen dos diferentes mecanismos para el curado, esto es, con una polimerización auto oxidativa para la superficie y una polimerización de radicales libres ocurriendo en el espesor (79).

Viksne y col. (45) describen en su artículo un estudio comparativo de la glicólisis de PET con varias mezclas de EG y DEG, en presencia de acetato de zinc (0.5 %), y subsecuente poliesterificación con anhídrido maléico para obtener poliésteres insaturados (UPE) apropiados para la producción de barnices.

Los poliésteres insaturados fueron preparados por esterificación de los oligómeros glicolizados del PET con anhídrido maléico a una proporción 1:1.1 de los grupos hidroxilo y carbonilo. Los UPE fueron disueltos en monómero de estireno a 70°C o en tri(etilen glicol) dimetacrilato (TGM) a 100°C para obtener 20% o 40% de monómero en la resina final. Se agregó peróxido de benzoilo a la solución de UPE como iniciador.

Los rasgos estructurales, de los oligómeros obtenidos, fueron analizados por espectroscopia IR. Los picos de absorción a 3400 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} y 1070 cm^{-1} corresponden a los grupos -OH, C-H, C=O, y C-O, respectivamente.

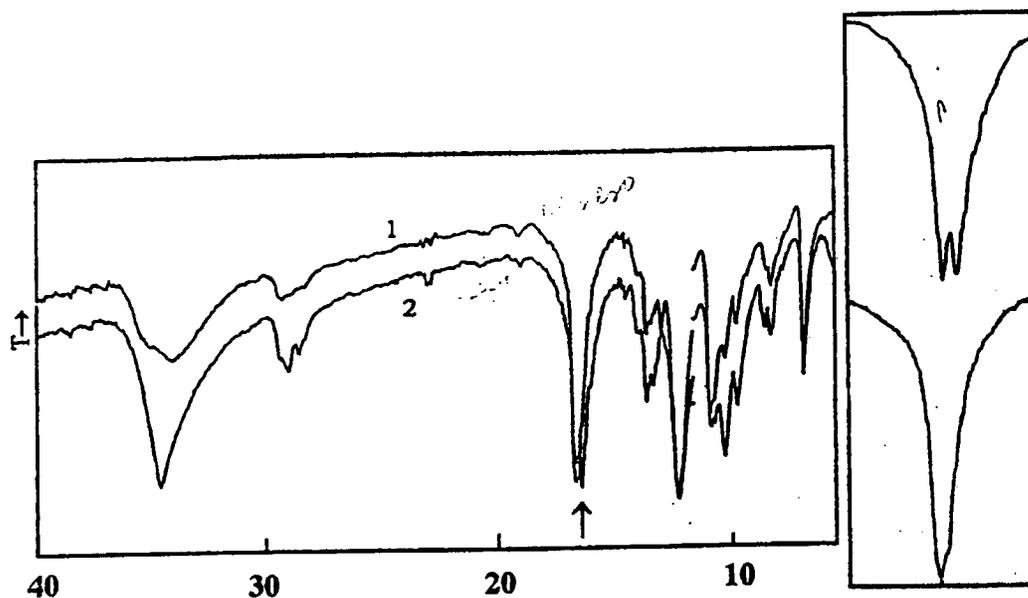


Figura 31. El espectro FTIR 1 corresponde al dimero, el espectro 2 al bis(hidroxiethyltereftalato).

El espectro de los productos aislados (figura 31) muestra que el espectro 1 corresponde al dimero, el espectro 2 al bis(hidroxiethyltereftalato) (BHET) (80). Lo cual fue confirmado por espectroscopia $^1\text{HRMN}$. El patrón observado en espectroscopia FTIR muestra diferencias significativas en los estiramientos de las bandas relacionadas con el grupo éster. En el caso del dimero se pueden observar dos bandas de estiramiento C=O en 1710 cm^{-1} , mientras que el BHET, solo muestra una banda.

3.3 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La utilidad de esta técnica en el proceso de caracterización de resinas poliéster insaturado queda manifiesta en los estudios de Schulze y col. (17) en los que utilizó el GPC para monitorear el progreso de la reacción de adición del polietilenglicol mono metil éter y al acoplarse con los grupos terminales hidroxilo y carboxilo de un poliéster insaturado, para obtener un copolímero en bloque.

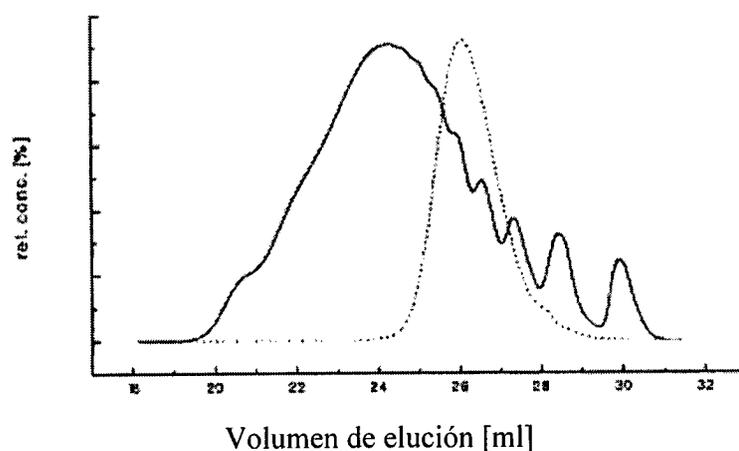


Figura 32. Diagramas de GPC del copolímero en bloque 4 (línea continua) y del poli(etilenglicol) mono-metil éter (línea punteada).

La ausencia de un hombro en la figura 32 del GPC del copolímero en bloque en la posición del polietilenglicol mono-metil éter, revela que no hay una cantidad sustancial de polietilenglicol mono-metil éter que no haya reaccionado.

3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la investigación ya mencionada de Eisenberg y col. (29) también la caracterización de los poliésteres se complementó con la utilización del analizador térmico mecánico TMA, para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de las resinas de poliéster insaturado iniciales y de los productos curados con estireno; además, la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se empleó para determinar el calor de reacción y la cinética del curado de la formulación del poliéster insaturado con el estireno.

En estudio se observó que la temperatura de transición vítrea (T_g) incrementa con el promedio de la masa molar, como lo muestra la Fig. 33, donde se observa una representación de $1/T_g$ de la resina UP, contra $1/M_n$, dando una gráfica lineal.

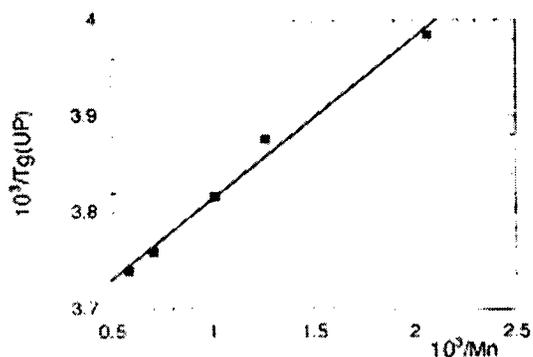


Figura 33. $1/T_g$ contra $1/M_n$ para la resina UP.

Se utilizó calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar el calor de reacción y las cinéticas de curado de UP-estireno. La tabla 12 muestra el resultado de los valores obtenidos. Donde se observa que el calor total de reacción es prácticamente el mismo en todos los casos evaluados, y es independiente de la relación molar de insaturaciones presentes en la mezcla.

Tabla 12. Calor de reacción y parámetros cinéticos tomados a partir de los termogramas del DSC.

S/E	M_n (g/mol)	ΔH_T (kJ/equiv)	n	E (kJ/mol)	k (117°C) (min ⁻¹ 10 ³)
2	792	65	1.69	168.7	2.9
2	990	65	1.74	172.8	5.0
2	1411	65	1.78	172.2	5.5
2	1712	63	1.72	175.9	6.4
3	792	63	1.47	141.7	2.0
3	990	63	1.50	144.7	2.2
3	1411	62	1.43	138.7	2.3
3	1712	64	1.51	144.0	2.4
4	990	65	1.39	123.3	1.3
4	1411	66	1.40	125.2	1.6
4	1712	63	1.39	126.8	1.6
5	990	64	1.26	107.3	0.9
5	1411	66	1.29	107.2	1.0
5	1712	64	1.33	112.7	1.2

S/E, proporción molar de insaturaciones en la resina de estireno y UP; M_n , masa molar promedio de la resina UP; ΔH_T , calor total de la reacción; n , orden de reacción; E , energía de activación; k , constante específica.

La energía de activación si es diferente para cada muestra evaluada, se observa un aumento de ésta cuando se usan muestras con valor M_n alto y en general la energía de activación disminuye al aumentarse la cantidad de dobles ligaduras aportadas por el estireno

Kou y col. (26) también utilizaron el DSC para estudiar la influencia de la temperatura de irradiación, el contenido de co-monómero, el espesor de la muestra y la concentración del fotoiniciador, sobre la cinética de polimerización del poliéster aromático ramificado acrilado (HAAPE).

La figura 34 muestra la velocidad de polimerización (R_p) del HAAPE contra el tiempo de irradiación a diferentes temperaturas obtenidas por mediciones foto-DSC.

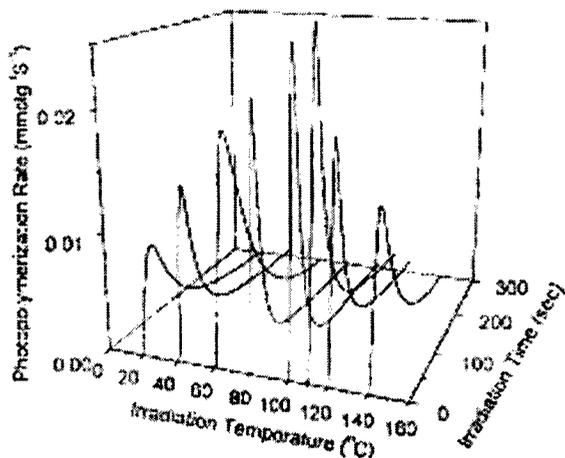


Figura 34. Velocidad de polimerización R_p contra el tiempo de irradiación del HAAPE a diferentes temperaturas de irradiación.

La velocidad de polimerización (R_p), a cada temperatura de irradiación, muestra un incremento significativo al comienzo de la fotopolimerización, el cual es seguido por una rápida caída después que R_p^{\max} es alcanzada. El valor R_p^{\max} se incrementa con la temperatura, hasta alcanzar un valor máximo a 110°C , pero decreciendo a temperaturas superiores.

El comportamiento de fotopolimerización debajo de los 110°C puede ser explicado por el hecho de que la reactividad de fotopolimerización de los grupos acrílicos es promovida solo con la reducción de la viscosidad de la resina por el incremento de la temperatura. De cualquier modo, se asume que la razón del comportamiento de la fotopolimerización después de los 110°C es que la reacción de transferencia de la cadena y degradación térmica o depolimerización toma lugar a altas temperaturas.

La técnica de foto-DSC es frecuentemente usado para monitorear el proceso de conversión de las dobles ligaduras (P_t), en función del tiempo de irradiación de la fotopolimerización, aunque esta tecnología es usada solo para obtener un comportamiento promedio del proceso, ya que es evaluado en un bloque de la película pero no del perfil de fotopolimerización a diferentes profundidades del espesor de la muestra (81). La figura 35 muestra la conversión (P_t), en una película HAAPE curada por UV contra el tiempo de irradiación a diferentes profundidades obtenidas a partir de mediciones IR. La curva P_t para cada perfil de profundidad incrementa rápidamente hasta que la conversión final (P_f) es alcanzado, la cual

decrece a partir a 3 mm de profundidad. Esto puede ser explicado por una mayor incidencia de la intensidad de la luz UV en la parte superior de las resinas que en las partes mas profundas de ésta.

La baja intensidad de luz UV conduce a una baja Pf en el interior de la muestra. Además el tiempo de iniciación de la fotopolimerización es demorado por cerca de 5, 10 15, 25, 30 y 40 s a 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 mm de profundidad, respectivamente. Esto puede ser interpretado debido a la existencia de ningún o pocos fotones en el interior de la muestra.

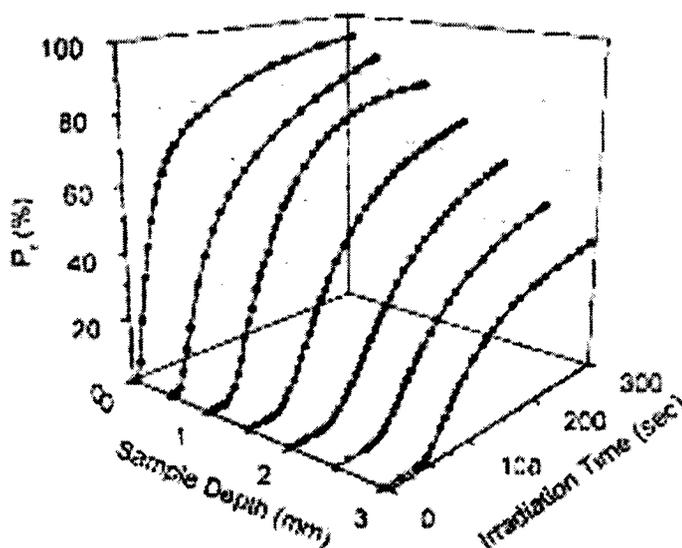


Figura 35. P_t en las películas curadas contra el tiempo de irradiación a diferentes profundidades de la muestra.

La figura 36 muestra los valores de Pf en las películas curadas con UV contra la concentración de iniciador a diferentes profundidades de la muestra, obtenidos a partir de mediciones IR. Este valor Pf decrece después de los 3 mm de profundidad, por cada concentración de iniciador. La reducción de Pf con la concentración del iniciador se vuelve mas marcada cuando la profundidad de la muestra incrementa. El valor Pf alcanza el 90% a aproximadamente 1.0 % p/p de fotoiniciador adicionado. Incrementando la concentración del iniciador no resulta en un valor alto de Pf para profundidades de la muestra por debajo de 0.5 mm, mientras una obvia reducción con Pf es obtenida cuando el espesor de la muestra es mas

grande de 0.5 mm. La reducción de los valores de P_f con la profundidad de la muestra se vuelve mas marcada cuando la concentración de fotoiniciador se incrementa. Esto puede ser interpretado como sigue: la absorción de la luz UV por el fotoiniciador se vuelve mas fuerte cuando el espesor de la muestra o la concentración de fotoiniciador incrementa. Esto puede concluir que distintas concentraciones de fotoiniciador pueden ser observadas correspondiendo al máximo de P_f y que esto se mueve a valores bajos cuando la profundidad de la muestra incrementa. Woods et al. obtuvo resultados similares (82).

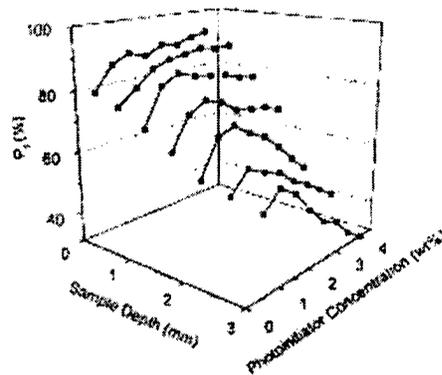


Figura 36. Valores P_f en las películas curadas contra la concentración de iniciador a diferentes profundidades de la muestra.

Schulze y col. (17) utilizaron el DSC como parte de las técnicas de caracterización, para monitorear el progreso de la reacción y detectar si la muestra contiene todavía monómero de estireno que no haya reaccionado y si el polietilén glicol está en fase separada o miscible en la resina curada.

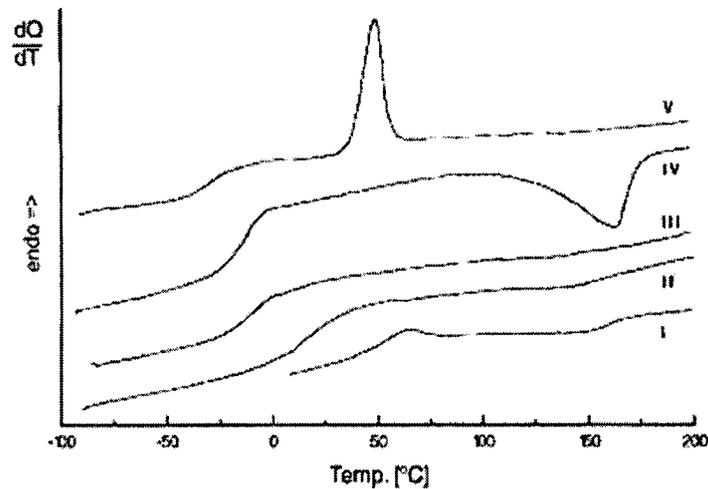


Figura 37. Curvas del DSC de las resinas curadas I-V (primer calentamiento, velocidad de calentamiento:10 K/min)

En la figura 37 la resina I del producto curado tuvo una Tg alrededor de 55°C, el cual es un valor típico para poliéster insaturado de este tipo. Las resinas curadas que contienen el copolímero en bloque (resinas II, III, IV con 30 wt % de estireno) tienen una baja temperatura de transición vítrea. La temperatura de transición vítrea decrece cuando incrementa la longitud de los segmentos de polietilenglicol, indicando que el segmento de polietilenglicol es homogéneamente miscible en la resina curada.

En la investigación realizada por Yuan y col. (30) utilizaron el DSC para medir las propiedades termicas de las películas curadas, en un sistema convencional de una resina UP/estireno. La copolimerización resulto en la formación de una estructura heterogénea a través de reacciones intermoleculares fuertes y la separación de fases. Se observó que existen al menos dos fases: una fase de UPEs reticulada y una fase rica en poliestireno. Por otro lado, los resultados del DSC en el sistema AUPE/VE, en donde el poliéster esta modificado con alil-éter, muestran solo una temperatura de transición vítrea en las películas curadas (Fig. 38).

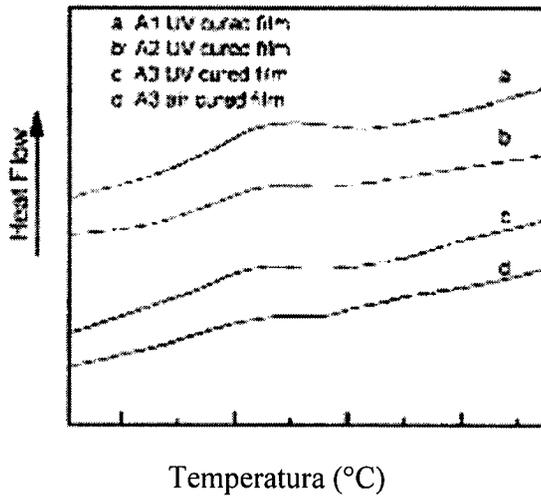


Figura 38. DSC para las películas AUPE/VE curadas.

Los resultados del DSC muestran que la temperatura de transición vítrea de las películas curadas de AUPE/VE no se ven afectadas por el tipo de curado. Mientras que las curvas termogravimetricas (Fig.39) muestran solo un proceso de degradación bajo atmósfera de nitrógeno para todas las muestras.

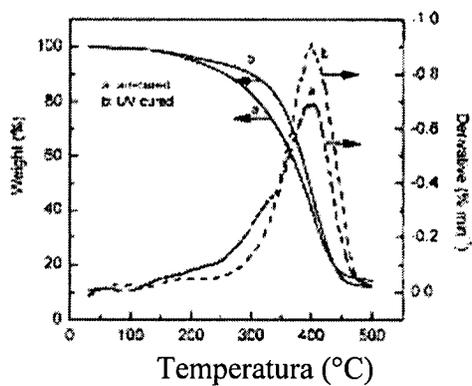


Figura 39. Efecto de los tipos de curado de la muestra A3 sobre TGA en N₂.

Las películas curadas por UV tienen mejor estabilidad térmica que las películas curadas con aire en atmósfera de nitrógeno. Los grupos éter se han oxidado en condiciones de curado en aire, lo cual tiene un efecto no favorable en la estabilidad térmica de las muestras ya que puede verse a partir de las curvas DTG que el patrón de degradación térmica, de las muestras reticuladas en aire, exhiben tres estados de degradación (Figura 40).

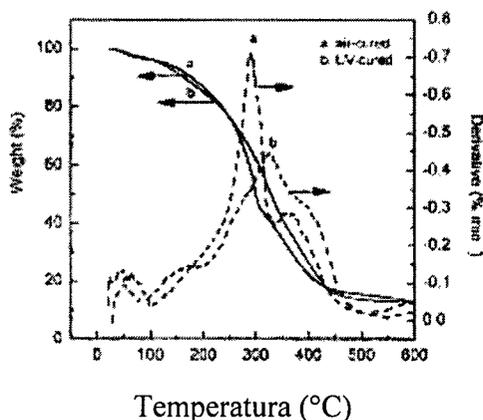


Figura 40. Efecto de los tipos de curado de la muestra A3 sobre TGA en aire.

Los oligómeros obtenidos en la investigación de Viksne y col. (45) se analizaron por DSC los productos de la glicólisis de PET con mezclas de etilenglicol y dietilenglicol que se hicieron reaccionar con anhídrido maléico y se mezclaron con estireno o monómeros de tri(etilen glicol) dimetacrilato (TGM) para obtener poliésteres insaturados (UPE), con peróxido de benzoilo como iniciador. Como puede ser visto a partir de los termogramas DSC (figura 41), los picos de las temperaturas de mezclado del monómero bis(hidroxiethyltereftalato) (BHET) y del diméero son, respectivamente 110°C y 163°C, los cuales concuerdan bien con las características respectivas para estos productos reportados en la literatura (82,83).

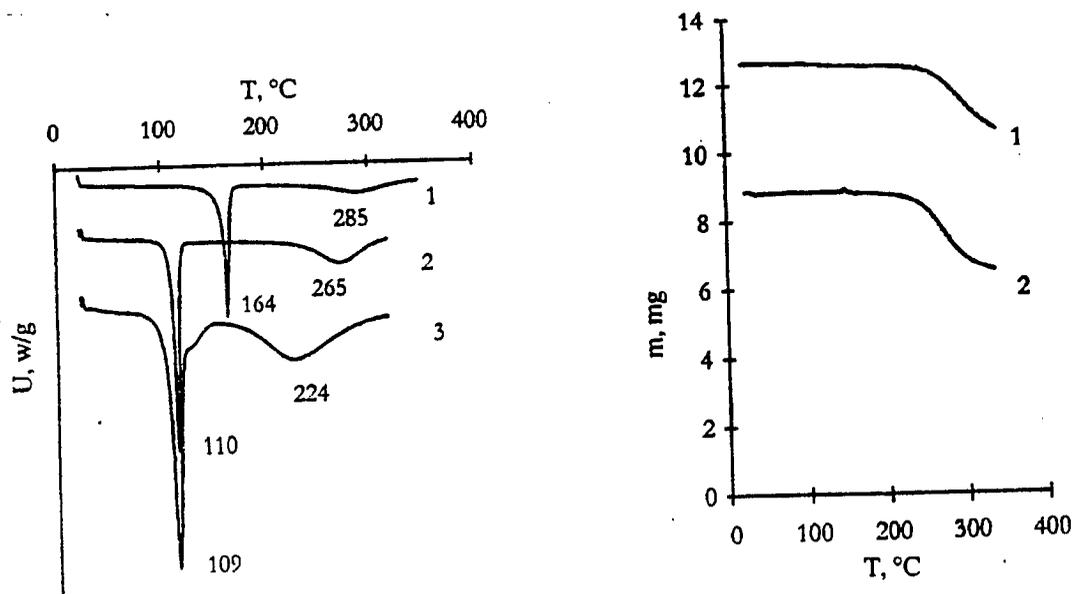


Figura 41. Termogramas del DSC (a) y TG (b) de los productos glicolizados: dimero 1; BHET 2; 3-GP.

El termograma de los productos glicolizados (figura 41), además, de los picos de BHET y dimero mezclados, muestra también el pico exotérmico localizado entre $\sim 200-280^{\circ}\text{C}$, lo que indica que alguna reacción de policondensación del BHET y dimero ocurre durante el corrido del análisis DSC y se forman moléculas más grandes.

3.5 Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X (XPS).

Uchida y col. (47) llevaron acabo la polimerización de injerto de la acrilamida (AAM) dentro de la superficie de una película de PET con el método de irradiación UV sin usar un fotoiniciador. Para examinar si la poliacrilamida (PAAM) se introdujo en la masa de la película de PET, por la polimerización de injerto de la superficie, se utilizó la técnica de espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS). El espectro XPS de la película inicial de PET, previo de la irradiación UV, se muestra en la Figura 42. El pico del C_{1s} puede ser descompuesto en tres señales simples con asignaciones: a 285.0 eV como carbon aromático; 286.6 eV, para el enlace C-O y 289.0 eV para el grupo carboxilico. La proporción del área de estos picos es de 62:21:17 muy aproximada a los valores teóricos (60:20:20). Los picos del O_{1s} pueden ser descompuestos en 531.5 eV como el enlace π del oxígeno y 533.4 eV como el enlace σ del oxígeno. La proporción del área de los picos de 49:51 está también en buena concordancia con los valores teóricos (50:50). La proporción de las áreas totales del O_{1s}/C_{1s} es de 0.38, en concordancia con los valores teóricos (0.40). Ningún pico debido a contaminación de la superficie de la película del PET fue detectado.

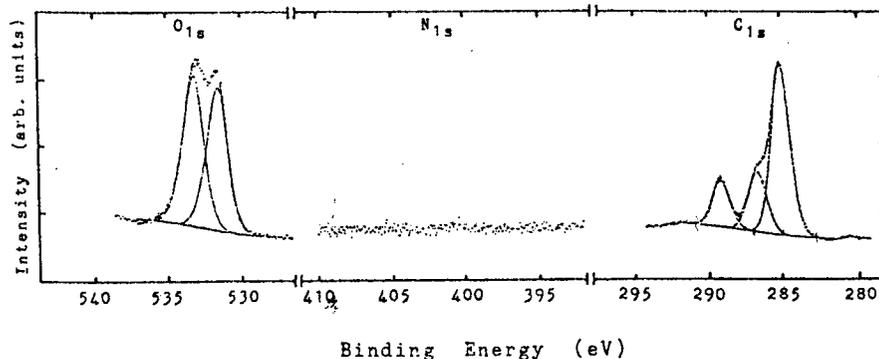


Figura 42. Espectro XPS de la película de PET antes de la irradiación UV.

El espectro del poliacrilamina (PAAM), el cual fue preparado por polimerización UV de la acrilamina (Aam) se muestra en la figura 43. Los picos se asignaron como sigue: C_{1s} , 285 eV (C-C); C_{1s} , 288.2 eV, ($NH_2-C=O$); O_{1s} , 533.4 eV, ($O=C-$) y N_{1s} , 399.8 eV, ($-NH_2$). Las proporciones de O_{1s}/C_{1s} y N_{1s}/C_{1s} son 0.28 y 0.25, respectivamente, los cuales se desvían

insignificamente de los valores teóricos (0.33 y 0.33 respectivamente). Esto se debe a la impureza del monómero, el cual probablemente es responsable del pico pequeño que se ve en el espectro O_{1s} . La posible impureza puede ser ácido acrílico.

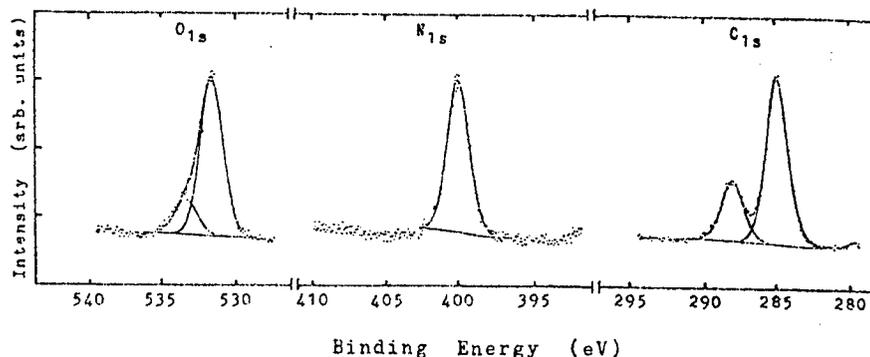


Figura 43. Espectro XPS del PAAm puro.

La figura 44 muestra el espectro XPS de las películas de PET injertadas con AAm para las siguientes cantidades; 0.5, 1.9 y 6.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ con los siguientes códigos: G-1, G-2 y G3 respectivamente. El espectro XPS para la película con cantidades de injerto de 24.5 y 50.6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ fueron casi los mismos para 6.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Como puede verse, comparando el espectro XPS de la película de PET no injertada, la señal debida al carbono del PET, decrece en intensidad. Por otro lado, el espectro debido al enlace π del oxígeno incrementa en intensidad para el G-1, comparado con el no injertado, visto que la proporción del área del enlace π del oxígeno/enlace σ del oxígeno incrementa de 1 a 1.4. Un nuevo pico característico del $\text{NH}_2\text{-C=O}$, aparece en el espectro N_{1s} de la muestra G1, dando evidencia de la presencia de la polimerización de injerto del AAm sobre la superficie de la película de PET.

En el caso del G-2, el espectro de C_{1s} tiene cuatro picos a 285.0, 286.5, 288.2 y 288.9 eV. El nuevo pico a 288.2 es idéntico con el $\text{NH}_2\text{-C=O}$ del PAAm. El espectro O_{1s} del enlace π del oxígeno incrementa y la proporción del área del enlace π del oxígeno/enlace σ del oxígeno se vuelve aproximadamente 2.3. Estos resultados también indican que la cantidad del PAAm injertado es más grande para el G-2 que para el G-1, como se esperaba a partir de la determinación cuantitativa con ninidrina. En el caso del G-3, el espectro del carbono carboxílico desaparece, y el espectro del C_{1s} debido al pico $\text{NH}_2\text{-C=O}$ se incrementa. Además,

la proporción del área del pico del enlace π del oxígeno/enlace σ del oxígeno se vuelve tan grande como 5. Cada espectro C_{1s} , O_{1s} y N_{1s} para G-3, es casi el mismo para el correspondiente espectro del PAAm puro.

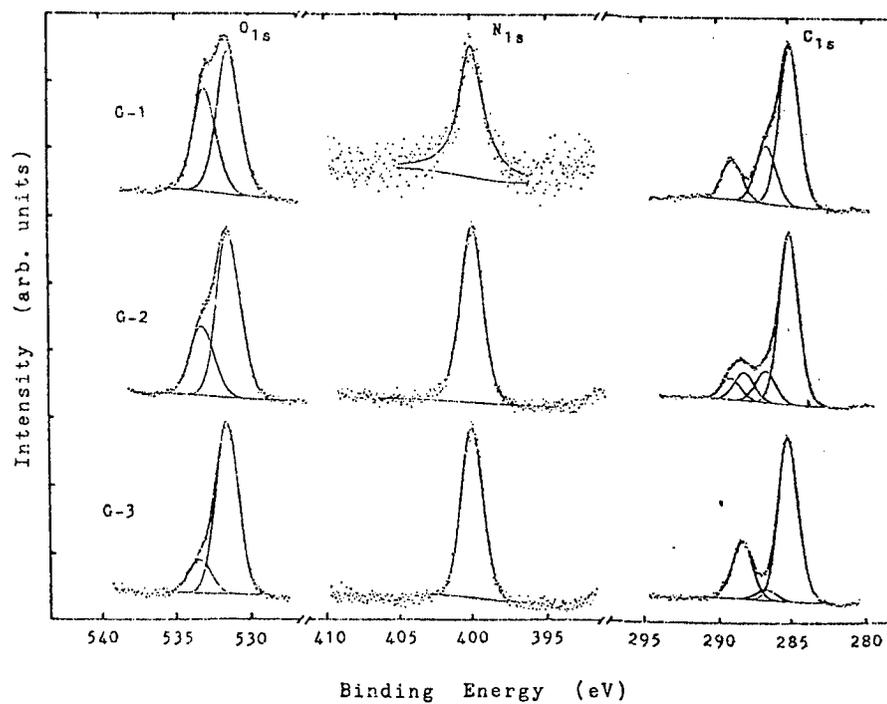


Figura 44. Espectro XPS de las películas de PET injertadas con AAm a diferentes proporciones: G-1:0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, G-2:1.9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, G-3:6.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

4. AREAS DE OPORTUNIDAD.

Las áreas de oportunidad detectadas a partir de la revisión bibliográfica de los métodos de síntesis son:

1. No existen trabajos diseñados para la búsqueda de sistemas de catalizadores para la glicólisis de PET, que permitan usar temperaturas debajo de los 200°C. La mayoría de los procesos reportados trabajan a temperaturas superiores a los 200°C.
2. No existen trabajos en los que se combinen polietilenglicoles con oligómeros obtenidos de la glicólisis de PET, para obtener oligómeros que después puedan ser estrificados con diácidos insaturados.
3. No existen trabajos que eviten el uso de monómeros insaturados que actúan como solventes reactivos, y que se usan para darle las propiedades fisicoquímicas al recubrimiento resultante.

Las áreas de oportunidad detectadas a partir de la revisión bibliográfica de los métodos de caracterización, son:

1. Aunque, tanto en RMN como en FTIR, están bien identificadas las señales espectroscópicas que caracterizan a las especies involucradas en las etapas de glicólisis, esterificación, y curado de poliéster insaturados, existen pocos casos de estudio en el que se emplea la técnica de resonancia para cuantificar la abundancia de las especies que se forman durante la glicólisis de PET y la esterificación para obtener poliésteres insaturados.
2. No existen casos de estudio en los que correlacione el patrón de calorimetría con la constitución química de los productos de glicólisis y de esterificación que se forman durante la síntesis de poliésteres insaturados.
3. Tampoco existen muchos casos de estudio en los que correlacione el patrón de calorimetría con la constitución química de los productos de glicólisis y el peso molecular de los productos que se forman durante la síntesis de poliésteres insaturados.

5. CONCLUSIONES.

La necesidad de desarrollar alternativas, para la utilización de PET reciclado, en la síntesis de productos con aplicaciones prácticas y rentables, es una necesidad que se hace cada vez más importante, debido a la cada vez mayor cantidad de PET de desecho que se produce en la sociedad.

El tratamiento químico del PET, como alternativa en dicha problemática, es una opción que puede y debe ser atendido por CIQA.

La infraestructura disponible en CIQA permite el desarrollo de los estudios requeridos para cubrir las deficiencias detectadas en la revisión bibliográfica.

Se puede aprovechar los datos de los estudios reportados, discutidos en este documento, para facilitar la caracterización de nuevos materiales que pueden ser obtenidos por tratamiento químico de PET con diferentes glicoles, poliésteres saturados comerciales, poliamidas.

Los estudios relacionados con el desarrollo de poliésteres insaturados deben ser complementados con la determinación de propiedades calorimétricas de los intermedios de reacción de cada etapa, para trazar el mapa que permita correlacionar dichas propiedades con la estructura de los reactivos y del producto obtenido después de curado de las resinas insaturadas.

6. RECOMENDACIONES

Las técnicas de instrumentación analítica disponibles en CIQA, como espectroscopía RMN y FTIR, calorimetría de barrido, y cromatografía de permeación en gel, permiten realizar investigaciones en las que se evalúen el efecto de el uso de oligómeros de: poliglicoles, de poliamidas y de acrílicos en la modulación del peso molecular de los oligómeros precursores de los poliésteres insaturados.

Esto abre la posibilidad de congujar las técnicas antes mencionadas para determinar las propiedades fisicoquímicas de dichos precursores y establecer su relación con las propiedades *finales* de los productos obtenidos después del curado de los poliésteres insaturados.

7. NOMENCLATURA

AM.....	Anhídrido Maléico
AE.....	Alil Éter
AUPEs.....	Poliéster Insaturado Alil Éter
BHET.....	bis-hidroxietil-tereftalato
CDCl ₃	Cloroformo Deuterado
¹³ C-NMR.....	Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ Carbono
DBTO.....	Oxido de dibutilestaño
DEG.....	Dietilenglicol
DMAP.....	4-dimetil-aminopiridina
DMPA.....	2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona
DMT.....	Dimetil tereftálato
DPC.....	Calorimetría Diferencial de Fotobarrido
DSC.....	Calorimetria Diferencial de Barrido
DVE-3.....	Divinil Éter de Trietilenglicol
EG.....	Etilenglicol
FA.....	Acido Fumárico
FI.....	Fotoiniciador
FTIR.....	Transformación infrarroja de Fourier
GPC.....	Cromatografía de Permeación en Gel
HAAPE.....	Poliéster Aromático Acrilado Ramificado
¹ H-NMR.....	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
HPLC.....	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
HQ.....	Hidroquinona
IPA.....	Acido Isoftálico
IR.....	Infrarrojo
MEKPO.....	Peróxido de metil etil cetona
NIR.....	Infrarrojo cercano
PAAm.....	Poli(acrilamida)
PBT.....	Poli(butilentereftálato)
PC.....	Concreto Polimerico

PE.....	Pentaeritritol
PEG.....	Poli(etilenglicol)
PEI.....	Poliéster insaturado
PES.....	Copolímero anhídrido succinico/óxido de etileno
PET.....	Poli(etilentereftálato)
Pf.....	Conversión final
PG.....	Propilenglicol
PGm.....	Propilenglicol terminal
PHBA.....	p-hidroxibenzoico
PHT.....	Éster ftalico
Pt.....	Conversión de las dobles ligaduras
PTMO.....	Poli(oxido tetrametilenico)
QUV.....	Cámara de envejecimiento Ultra Violeta
RMN.....	Resonancia Magnética Nuclear
Rp.....	Velocidad de polimerización
SA.....	Ácido Sebásico
TDI.....	Tolueno Disocianato
TEA.....	Trietanolamina
TFA.....	Acido Trifluoroacetico
Tg.....	Temperatura de transición vítrea
TGA.....	Análisis Termogravimétrico
TGM.....	Trietilenglicol Dimetacrilato
THF.....	Tetrahidrofurano
THPAn.....	Anhídrido Tetrahidróftalico
TMAAn.....	Anhídrido Trimaléico
TMP.....	Trimetilopropano
TMPAE.....	Mono trimetilo propano aliléter
TPA.....	Acido tereftalico
UFA.....	Ácido Graso Insaturado
UPE.....	Poliésteres insaturados

UV.....Ultra violeta
VE.....Vinil Éter
WEP.....Poliéster Extendible en Agua

8. BIBLIOGRAFIA

1. Bradley L. Grunden and Chong Sook Paik Sung. *Macromolecules* 2003, Vol. 36, No. 9, Pp. 3166-3173.
 2. Gibbs, P. A. J., Rides, M., Williamson, P. NPL Rep. DMM (A) (U. K., Natl. Phys. Lab., Div. Mater. Metrol.) 1993 DMM(A) 114, 18pp.
 3. White, S. R.; Mather, P. T. *Compos. Polym.* 1991, 4, 403.
 4. Chow, A. W.; Berlin, J. L. *Polym. Eng. Sci.* 1993, 32, 671.
 5. Zimmerman, B.; DeVries, M.; Claus, R. *Proceedings of Conference in Optical Fiber Sensor Based Smart Materials Structure* 1991, 177.
 6. Druy, M. A.; Young, P. R.; Stevenson, W. A.; Compton, D. A. C. *SAMPE J.* 1989 (May/April), 25(2).
 7. Jang, B. Z.; Shelby, D.; Hsieh, H. B.; Lin, T. L. *Int. SAMPE Technol. Conf.* 1987, 19, 265.
 8. Jnag, B. Z.; Shelby, D.; Hsieh, H. B. *Polym. Compos.* 1991, 12, 66.
 9. Sung, N. H.; Dang W.; Paik, J. J.; Sung, C. S. P. *Int. SAMPE Symp.* 1991, 36, 1416.
 10. Levy, R. L.; Schwab, S. D. *Polym. Compos.* 1991, 12, 96.
 11. Yu, J. W.; Sung, C. S. P. *Macromolecules* 1995 28, 2506.
 12. Chang, S, Y.; Wangm N. S. In *Multidimensional Spectroscopy of Polymers*; Urban, M. W., Provder, T., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1995; Chapter 9, p 147.
 13. Long, T. E.; Liu, H. Y.; Schell, B. A.; Teegarden, D. M.; Uerz, D.S. *Macromolecules* 1993, 26, 6237.
 14. George, G. A.; Cole-Clarke, P.; St, John, N.; Friend, G. J. *Appl. Polym. Sci.* 1991, 42, 643.
 15. (a) Hsu, C. P.; Lee, L. J. *Polymer* 1993, 34, 4516, (b) Hsu, C. P.; Lee L. J. *Polymer* 1993, 34, 4496. (c) Hsu, C. P.; Lee, L. J. *Polymer* 1993, 34, 4506. (d) Tollens, F. R.; Lee, L. J. *Polymer* 1993, 34, 29. (e) Selley, J. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed.; Mark, I. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I.M Eds.; Wiley-Interscience: New York, 1998; Vol. 12.
 16. Lee, D. S.; Han, C. D. *J. Appl. Polym. Sci.* 1987, 34, 1235.
 17. Uwe Schulze¹, Mikael Skrifvars², Norbert Reichelt¹, *Hans-Werner Schmidt.
- ¹Makromolekulare Chemie I and Bayreuther Institt for Makromolekulforschung (BIMF), Universitat Bayreuth, Germany.

²Neste Chemicals Research and Technology, P.O. Box 310, Porvoo, Finland.

*Present address: OMV Werkstoff, PCD Polymere GmbH, Contract grant sponsor: Neste Group, Finland.

18W. E. Douglas and G. Pritchard, in *Developments in Reinforced Plastics*, Vol. 1, G. Pritchard, Ed., Applied Science, London, 1980, pp. 231–255.

19. J. Selley, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 12, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. J. Kroschwitz, Eds., Wiley, New York, 1985, pp. 256–290.

20. S. N. Tong, D. S. Chen, and T. K. Kwei, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 54 (1985).

21. S. N. Tong and P. T. K. Wu, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 27, 519 (1988).

22. S. N. Tong, C. C. Chen, and P. T. K. Wu, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 57, 785 (1987).

23. S. N. Tong and P. T. K. Wu, *J. Reinforced Plast. Compos.*, 9, 299 (1990).

24. S. B. Pandit and V. M. Nadkarni, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2778 (1994).

25. Z.-X. Guo and A. Gandini, *Eur. Polym. J.*, 27, 1177 (1991).

26. Huiguang Kou, Anila Asif, Wenfang Shi.

27. Soon-Joon Jung ¹, Sang-Jin Lee ², Won-Jei Cho ¹, Chang-Sik Ha ¹. ¹Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea. ² Research Institute of Industrial Technology, Pusan National University, Pusan, Korea.

28. J. A. Brydson, *Plastics Materials*, 4th ed.; Butterworth, London, 1982, p. 636.

29. Patricia Eisenberg,¹ Juan C. Lucas,¹ ²Roberto J. J. Williams³. ¹CITIP (INTI), Miguelete, San Martín, Argentina. ²Science & Technology Department, University of Quilmes, R. Saénz Peña, Bernal, Argentina. ³INTEMA (University of Mar del Plata-CONICET), J. B. Mar del Plata Argentina.

30. Huiya Yuan, Xueyi Lu, Zhaohua Zeng, Jianwen Yang, Yonglie Chen. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 2765-2770 (2004).

31. Jensen, E. S.; Gatenholm, P.; Nanguneri, S. R.; Mathias, L. J. *J Appl Polym Sci* 1991, 42, 2681.

32. Rokicki, G. Szymanska, .E. *J Appl Polym Sci* 1996, 70, 2031.

33. Huiya Yuan, Xueyi Lu, Zhaohua Zeng, Jianwen Yang, Yonglie Chen. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92,2771-2776 (2004).

34. 4. Zhang, L. P.; Liu, . Chen, Y. L. *J Appl Polym Sci* 1999, 74, 3541.

35. Pohl, U. H.; Traenckner, H. J.; Rosenkranz, H. J. *Angew Makromol Chem* 1981, 98,1.
36. V. Pimpan, R. Sirisook, S. Chuayjuljit, *Jouranl of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 788-792 (2003).
37. Mikael Skrifvars, Pentti Niemela, Rauli Koskinen, Osmo Hormi. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 1285-1292 (2004).
38. M.E. Tawfik, *Jouranl of Polymer Science*, Vol. 89, 3693-3699 (2003).
39. A. Spyros, *Jouranl of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 1881-1888 (2003).
40. Abdel- Azim A. Abdel- Azim, *Polymer Engineering and Science*, December 1996, Vol. 36, No.24.
41. Rene Saint-Loup, Jean-Jacques Robin, Bernard Boutevin, *Macromol, Chem. Phys.* 2003, 204, No. 7.
42. US 3 766 146 (1973), Dupont, inv.: W. K. Witsiepe; *Chem. Abstr.* 1973, 78, 17337.
43. Mangeng Lu, Sangwook Kim, *Jouranl of Applied Polymer Science*, Vol. 80, 1052-1057 (2001).
44. Utpal R. Vaidya and Vikas M. Nadkarni, *Polymer Science and Engineering Group, Division of Chemical Engineering, National Chemical Laboratory, Pune, India.* 1987, 26, 194-198.
45. A. Viksne, L. Rence, R. Berzina and M. Kalnins, *Polymer Recycling*, Vol. 3, No. 3, 1997/98.
46. B. Gawdzik, T. Matynia, J. Osypiuk, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 79, 1201-1206 (2001).
47. Emiko Uchida, Yoshikimi Uyama, Hiroo Iwata, Yoshito, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 28, 2837-2844 (1990).
48. Paszum, D.; Spsychaj, T. *Ind Eng Chem Res* 1997, 36, 1373.
49. Tokiwa, Y.; Suzuki, T. *Nature* 1977, 270, 76.
50. Takiyama, E; Fujimaki, T. *Biodegradable Plastics and Polymer*; Doi, Y; Fukuda, K., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1994, p 150, vol. 12.
51. Fukuzaki, H.; Yoshida, M.; Asano, M.; Aiba, Y.; Kaetsu, I. *Eur Polym J* 1988, 24, 1029.
52. Reeve, M. S.; MaCarthy, S. P.; Downey, M. J.; Gross, R. A. *Macromolecules* 1994, 27, 825.
53. Xu, J.; Gross, R. A.; Kaplan, D. L.; Swift, G. *Macromolecules* 1996, 29, 3857.

54. Park, A.; Cima, L. G. *J Biomed Mater Res* 1996, 31, 117.
55. Arvanitoyannis, I.; Nakayama, A.; Kawasaki, N.; Yamamoto, N. *Polymer* 1995, 36, 2947.
56. Arvanitoyannis, I.; Nakayama, N.; Kawasaki, N.; Yamamoto, N. *Polymer* 199 36, 2271.
57. Arvanitoyannis, I.; Nakayama, N., Psomiadou, E.; Kawasaki, N.; Yamamoto, N. *Polymer* 1996, 37, 651.
58. Holland, S. J.; Jolly, A. M.; Yasin, M; Tighe, B. J. *Biomaterials* 1987, 8, 259.
59. Kunioka, M.; Tamaki, A.; Doi, Y. *Macromolecules* 1989, 23, 694.
60. Abe, H.; Matsubara, T.; Doi, Y. *Macromolecules* 1995, 28, 844.
61. Maeda, Y.; Nakayama, A.; Kawasaki, N.; Hayashi, K.; Aiba, S.; Yamamoto, N. *Polymer* 1997, 38, 4719.
62. Maeda, Y.; Nakayama, A.; Kawasaki, N.; Hayashi, K.; Aiba, S.; Yamamoto, N. *Polym J* 1997, 29, 836.
63. Maeda, Y.; Nakayama, A.; Arvanitoyannis, I; Kawasaki, N.; Hayashi, K.; Aiba, S.; Yamamoto, N. *J Appl Polym Sci* 1998, 68, 2095.
64. Maeda, Y.; Nakayama, A.; Arvanitoyannis, I; Kawasaki, N.; Hayashi, K.; Aiba, S.; Yamamoto, N. *J Appl Polym Sci* 1998, 69, 303.
65. Maeda, Y.; Nakayama, A.; Arvanitoyannis, I.; Kawasaki, N.; Hayashi, K.; Aiba, S.; Yamamoto, N. *Polym J* 2000, 32, 307.
66. Tokiwa, Y.; Suzuki, T. *J Appl Polym Sci* 1981, 26, 441.
67. Witt, V.; Muller, R. J.; Deckwer, W. D. *J Environ Polym Degrad* 1995, 3, 215.
68. Reed, A. M.; Gilding, D. K. *Polymer* 1981, 22, 499.
69. Nagata, M.; Kiyotsukuri, T.; Minami, S.; Tsutsumi, N.; Sakai, W. *Eur Polym J* 1997, 33, 1701.
70. Yasukatsu Maeda, Takuya Maeda, Kazume Yamaguchi, Shizuo Kubota, Atsuyoshi Nakayama, Noboru Yamamoto, Seiichi Aiba, *Jouranl of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 4478-4489 (2000).
71. DE 2 035 333 (1971), Dupont, inv.: W. K. Witsiepe; *Chem. Abstr.* 1971, 74, 143109.
72. Aldrich/ ACD Library of FT NMR Spectra Pro, v. 1.0, 1998.
73. Sacchi, R.; Addeo, F.; Paolillo, L. *Magn Reson Chem* 1997, 35, S133.

74. Sacchi, R.; Patumi, M.; Fontanazza, G; Barone, P.; Fiordiponti, P.; Mannina, L.; Rossi, E.; Segre, A. L. *J Am Oil Chem Soc* 1996, 73, 747.
75. Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds.
76. Grunden, B.; Sung, C. S. P. *ACS Polym. Prepr.* 1998, 39-1, 248.
77. H. D. Kim, S. G. Kang, and C. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 1339 (1992)
2. J. P. Fouassier and J. F. Rabek, Eds., *Radiation Curing in Polymer Science and*
78. Jonsson, S.; Bao, R. Depth Profile of Double Bond Conversion as a Function of Absorbed Light Intensity (II), Basle, Switzerland, October 8–10, 2001; *Rad Tech Europe 2001*, Schiffgraben 43, 30175, Hannover, Germany, Conference Proceedings; p 461.
79. Traenckner, H. J.; Pohl, U. H. *Angew Makromol Chem* 1982, 108, 61.
80. Halacheva N. And Novakova P., *Polymer*, 36, (1995), 867.
81. Reiner, M. Degree of Cure—Measurement and Process Control, Basle, Switzerland, October 8–10, 2001; *RadTech Europe 2001*, Schiffgraben 43, 30175, Hannover, Germany, Conference Proceedings; p 167.
82. Guthrie, J.; Jeganathan, M. B.; Otterburn, M. S.; Woods, J. *Polym Bull* 1986, 15, 51.
83. Baliga S. And Wong W. T., *J. Pol. Sci., Pol. Chem.*, 27, (1989), 2071.