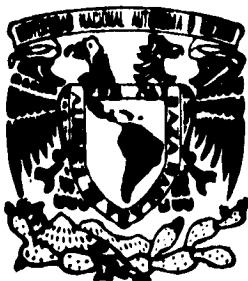


106  
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**



EXAMENADO POR EL COMITÉ DE  
EXAMINACIÓN

**EXTRUSION REACTIVA DE  
POLIAMIDA-ETILEN VINIL ACETATO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

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

**ADRIAN PALMA PARDINEZ**



MEXICO, D. F.

1995

**FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**Jurado asignado según el tema :**

<b>Presidente</b>	:	<b>Prof.</b>	<b>Raúl Cetina Rosado</b>
<b>Vocal</b>	:	<b>Prof.</b>	<b>Jaime Noriega Bernechea</b>
<b>Secretario</b>	:	<b>Prof.</b>	<b>Octavio Manero Brito</b>
<b>1er. Suplente</b>	:	<b>Prof.</b>	<b>Amando José Padilla Ramírez</b>
<b>2 do. Suplente</b>	:	<b>Prof.</b>	<b>Mariano Pérez Camacho</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema**

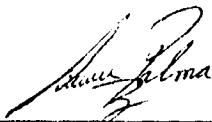
**Instituto de Investigaciones en Materiales U.N.A.M.**



**Dr. Octavio Manero Brito**  
Asesor del tema



**Ing. Alfredo Miciel Cerda**  
Supervisor técnico



**Adrián Palma Pardínez**  
Sustentante

## **DEDICATORIAS**

**A Dios por darme la oportunidad de seguir adelante.**

**A mi Madre:** *Reyna Pardini Rodríguez por mostrarme esa actitud indomable ante la vida, por tu apoyo incansable y sobre todo por el amor que le has brindado a tu hijo.*

**A mi Padre:** *Gerardo Palma Martínez por que me ayudas en momentos importantes y me has formado un carácter.*

**A mis hermanos:** *Cesar G, Raquel, Karla, Rosita. por su apoyo y amor.*

**A mi familia:** *porque sigamos unidos.*

**A mis compañeros y amigos:** Miguel, Martín, Federico, Verónica, Norman

Aaron, Saul, Cristóbal, Enrique, Alejandro, Juan Carlos, Claudia, Angélica, Maru, Yolanda, Alberto, Enrique, Verónica, Pilar, Margarita, Eunice, Ester, Claudia, Rosaisela Guillermina.

*por esos momentos agradables e inolvidables.*

**A todos los profesores de la facultad de Química.**  
*por la formación brindada*

## **AGRADECIMIENTOS**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México**  
*por ser la institución más noble en la formación de la elite profesional.*

**Al Instituto de Investigaciones en Materiales**  
*por brindarme la oportunidad de uso de instalaciones de primer nivel.*

**Al Dr. Octavio Manero Brito**  
*por la invaluable aportación de conocimientos y dirección de tesis.*

*Mi más sincero agradecimiento a:*

**ING. Alfredo Maciel Cerda**  
*por la asistencia técnica y supervisión en la evaluación de propiedades mecánicas.*

**ING. Ernesto Sánchez Colín**  
*por la asistencia técnica y supervisión en el proceso de extrusión.*

**Q. Carmen Vázquez Ramos.**  
*por la asistencia técnica y supervisión en la evaluación de propiedades térmicas.*

**Q. Miguel A. Canseco Martínez.**  
*por la asistencia técnica y supervisión en espectroscopia de infrarrojo.*

**ING. Antonio Sánchez Solís.**  
*por la asistencia técnica y supervisión en el proceso de extrusión.*

A las personas que colaboraron en la realización del trabajo de tesis.

M. Trinidad Reynoso Cruz, Gustavo Arango Paez, Ricardo Espinosa, Roberto Olea Franco, Verónica Salas Pérez, Mauricio Zarco Becerril, Juan Hernández Fernádes.

Luis Fernando, Vero y Paty.

## **RESUMEN.**

**En este trabajo se presentan resultados de la modificación química del copolímero poli ( etilen-vinil acetato ) por medio de extrusión reactiva, que es el proceso que consiste en la utilización de un extrusor como reactor químico. Como efecto de la modificación, el copolímero adquiere grupos reactivos ( tipo hidroxilo ), los cuales inducen la formación de mezclas compatibles con otros polímeros. En esta investigación, se estudian las propiedades mecánicas del copolímero modificado y de sus mezclas con poliestireno y poliamidas, además de su caracterización y la determinación del grado de conversión.**

# **EXTRUSIÓN REACTIVA DE POLIAMIDA - ETILEN VINIL ACETATO**

## **ÍNDICE**

### **CAPITULO I**

1.1	Objetivos	1
1.2	Introducción	2

### **CAPITULO II**

2.0	Generalidades	3
2.1	Modelos de flujo simple	5
2.2	Flujo Poiseuille	6
	Tubo circular largo	
2.3	Flujo entre platos paralelos	9
2.4	Flujo Couette	10
	Flujo por arrastre en un plano	11
2.5	Extrusión	12
2.6	Análisis newtoniano isotérmico	13

### **CAPITULO III**

3.1	Extrusor de doble husillo	17
3.2	Geometría del husillo y principio de desplazamiento	21
3.3	Flujo en C cámaras	22
	Modificación al modelo de Middleman	
3.4	Pérdidas de flujo	24
3.5	Pérdida por calandreo	25
3.6	Pérdida de flujo por presión	27
3.7	Efecto de pérdidas por filetas	27
3.8	El extrusor como reactor químico	28
3.8.1	Tiempo de residencia	28
3.8.2	Efecto de la viscosidad en la representación de un reactor	30
3.8.3	Venteo	30
3.8.4	Fusión de volatilización	30
3.8.5	Fundición	32

## **CAPITULO IV**

4.1	Extrusión reactiva	33
4.2	Tipos de reacciones químicas llevadas a cabo mediante la extrusión reactiva	34
4.3	Transesterificación	36
4.4	Cinética de la reacción de transesterificación	37

## **CAPITULO V**

5.1	Desarrollo experimental	39
5.2	Propiedades térmicas	39
5.2.1	Calorimetría diferencial de barrido DSC	39
5.2.3	Análisis termogravimétrico TGA	39
5.2.4	Análisis termomecánico TMA	40
5.3	Propiedades Mecánicas	40
5.3.1	Dureza shore	41
5.4	Reometría capilar	42
5.5	Equipo de proceso y materiales	45
5.6	Parámetros de extrusión para poliamida -6	46
5.7	Procedimiento experimental	49
5.8	Caracterización del extrusor de doble husillo	49
5.9	Hidroxilación del copolímero EVA.	49
5.9.1	Preparación del catalizador	49
5.9.2	Hidroxilación proceso por lotes	50
5.9.3	Determinación del grado de conversión	50
5.9.4	Hidroxilación proceso continuo	51
5.10	Determinación de la viscosidad	53
5.10.1	Manejo de datos	54
5.11	Sistema ternario Poliamida-6 / Poli estireno anhídrido maleico / etileno vinil acetato - vinil alcohol.	55
5.12	Sistema PS-MA / EVOH	56
5.13	Sistema PA-6/ EVOH	57

## **CAPITULO VI**

6.1	Resultados y discusión	58
6.2	Caracterización del extrusor	59
6.2.1	Geometría del husillo y boquilla	59
6.3	Determinación de las condiciones de proceso	61
6.3.1	Determinación de revoluciones de proceso	63
6.4	Hidroxilación del copolímero EVA	65
6.4.1	Grado de conversión	65
6.4.2	Hidroxilación proceso por lotes	67
6.4.3	Hidroxilación proceso continuo	69
6.4.4	Proceso vía etanol	71
6.4.5	Propiedades mecánicas	72
6.5	Determinación de la viscosidad	75
6.6	Sistema ternario PA-6/ PS-MA/EVOH	90
6.6.1	Pruebas mecánicas	91
6.7	Efectos en el sistema ternario la variar la composición de EVOH	92
6.7.1	vía octanol	92
6.7.1.1	Propiedades Mecánicas	93
6.7.2	vía etanol	94
6.7.2.1	Pruebas mecánicas	94
6.8	Sistema PS-MA / EVOH	97
6.8.1	Propiedades mecánicas	99
6.9	Sistema PA-6 / EVOH	103
6.9.1	Pruebas mecánicas	106

## **CAPITULO VII**

7.1	Conclusiones	109
	Apendice	111
	BIBLIOGRAFÍA	115

**CAPITULO I****OBJETIVOS :**

**El presente trabajo tienen como finalidad llevar a cabo un tema de investigación utilizando extrusión reactiva, conforme a los siguiente objetivos.**

- **Caracterización del extrusor de doble husillo.**
- **Hidroxilación del copolímero etilen vinil acetato mediante la técnica de extrusión reactiva, así como su caracterización.**
- **Selección de mezclas del sistema ternario Poliamida - 6 / Poliestireno Anhídrido maleico / Etilen vinil acetato - vinil alcohol para procesarlas mediante la técnica de extrusión reactiva.**
- **Evaluación de propiedades mecánicas de sistemas seleccionados.**

## **INTRODUCCIÓN**

**Los polímeros son materiales cuyas aplicaciones son tan bastas que se encuentran prácticamente en cualquier parte de la vida cotidiana. Tienen aplicaciones en la industria automotriz, electrónica, electrodomésticos, textil, calzado, embalaje y medicina. El suministro de éstos es muy importante ya que han desplazado a una gran cantidad de materiales tales como madera, cerámicos y metales. A partir de estos hechos el estudio de su procesamiento es una necesidad de primer orden.**

**El proceso más utilizado en el procesamiento de polímeros es el de extrusión, dicho proceso tiene como componente central al extrusor, equipo en el cual el polímero es fundido y procesado según la aplicación a la que va a ser destinado. Con el objeto de encontrar un mayor número de alternativas, los polímeros son procesados de diferente forma dado que las propiedades de los polímeros puros en ocasiones no cumplen con los requerimientos o características para una determinada necesidad, es por ello que se requiere trabajar con sistemas compuestos, que son aquellos que se obtienen mediante la mezcla de dos o más materiales para producir un sistema multifásico con propiedades diferentes a los materiales de partida.**

**Pocos polímeros forman verdaderamente mezclas miscibles caracterizadas por tener una sola temperatura de transición vítrea y homogeneidad. La mayoría de las mezclas son inmiscibles, poseen una fase separada y una morfología totalmente diferente. Tres rutas a saber son consideradas en una compatibilización reactiva, el sustituir un grupo funcional, la incorporación de compatibilizantes poliméricos y la adición de un compuesto de bajo peso molecular.**

**Las mezclas homogéneas son de gran importancia tecnológica y comercial ya que una mezcla compatible constituye una gama de materiales que ofrecen propiedades físicas y mecánicas satisfactorias, dado que combinan importantes características de sus constituyentes.**

**La técnica de extrusión reactiva es una solución a la inmiscibilidad que se presenta en la mezcla de polímeros en un proceso tradicional de extrusión.**

## CAPITULO II

### 2.0 GENERALIDADES

Etimológicamente la palabra "reología" proviene de la palabra griega "rheos" que significa "estudio del flujo". Es la ciencia que se ocupa de la deformación y flujo de la materia.

Se dice que un cuerpo se deforma cuando al ser sometido a un sistema apropiado de fuerzas, altera su tamaño y forma. En forma similar se dice que un cuerpo fluye cuando el grado de deformación cambia continuamente con el tiempo.

La extrusión es un ejemplo claro de la aplicación de los fenómenos de transporte, en particular, en lo referente a transferencia de momentum y calor, de ahí que las leyes de Newton y de Fourier sean consideradas como punto de partida para el desarrollo de modelos matemáticos que simulen el comportamiento de un extrusor.

La ley de Newton es una ecuación constitutiva lineal:

$$\underline{\tau} = \mu \underline{D}$$

donde:

- $\underline{\tau}$  = tensor de esfuerzos
- $\mu$  = viscosidad
- $\underline{D}$  = tensor de rapidez de deformación\*

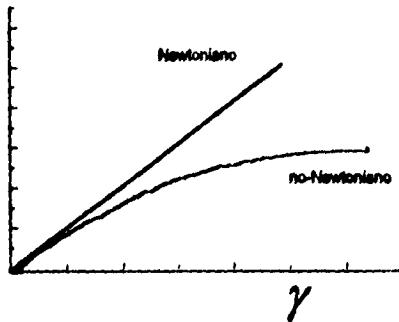
Un fluido newtoniano es aquel que, al ser sometido a una variación de esfuerzo, mantiene un valor constante de viscosidad, mismo que solo puede modificarse por cambios en la presión y en la temperatura.

---

\* Representa el comportamiento reológico de los fluidos denominados Newtonianos.

Existen materiales que se caracterizan porque su comportamiento de flujo no obedece la ley de Newton y por eso reciben el nombre de fluidos no-Newtonianos.

Los fluidos no-Newtonianos, a diferencia de los Newtonianos, poseen una viscosidad que es función de la rapidez de corte. Esto se ilustra en la siguiente grafica.

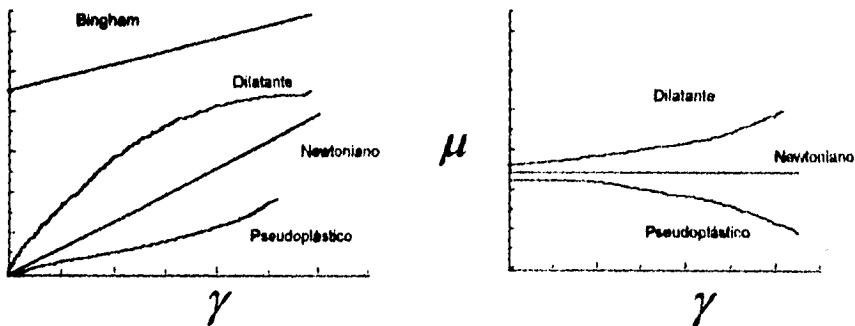


De esta forma, los fluidos no-Newtonianos pueden clasificarse de acuerdo a la manera en que su viscosidad varía con la rapidez de corte: Bingham, pseudoplásticos y dilatantes.

**Bingham** .- sufren deformación cuando alcanzan un punto de cedencia debido al esfuerzo aplicado.

**Dilatantes** .- son aquellos en los cuales la viscosidad se incrementa con la rapidez de corte.

**Pseudoplásticos** .- son tales que la viscosidad disminuye con la rapidez de corte pero el material se deforma tan pronto como el esfuerzo de corte es aplicado. Todos los polímeros fundidos siguen este comportamiento.



Debido a la enorme importancia de los fluidos no-Newtonianos, se han desarrollado modelos matemáticos como la ley de potencias, que se basa en la aplicación de un factor de corrección a la ley de Newton.

## 2.1 MODELOS DE FLUJO SIMPLE

La división común del flujo es en dos clases. El primero usualmente llamado flujo Poiseuille, donde el campo de velocidad es generado por la aplicación de una presión externa a el fluido, considerando una frontera rígida y estacionaria. El ejemplo clásico es el flujo por un tubo circular a través del cual una diferencia de presión es mantenida  $\Delta P$ . La segunda clase de flujo es aquel en el cual no se impone un gradiente de presión sobre el sistema, pero la frontera se encuentra en movimiento tal que induce un campo de flujo. Por lo tanto este tipo de flujo se denomina flujo por arrastre, al que nos referiremos como flujo Couette.

En procesos de flujo la modelización puede ser llevada a cabo con respecto a:

- Tipo de fluido
- Geometría del sistema
- Condiciones a la frontera
- Condiciones Termodinámicas  
( usualmente se supone el flujo isotérmico )

Si son hechas las suficientes simplificaciones, es posible obtener una solución analítica de la ecuación dinámica de movimiento para dar el vector de velocidad  $U$ . Usualmente se requiere del flujo volumétrico  $Q$  y en el caso de flujo por presión la relación entre  $Q/\Delta P$ . La relación se expresa convenientemente por las dimensiones de la geometría, así como el factor de fricción y el número de Reynolds.

A menudo al procesar polimeros se trabaja con fluidos no newtonianos y es necesario tener una medida de la rapidez de corte. Esto es importante debido a que usualmente la rapidez de corte varía a través del campo de flujo. Para simplificar

cálculos se maneja la rapidez de corte nominal, pero a menudo la rapidez de corte máxima es una útil estimación en muchas circunstancias.

## 2.2 FLUJO POISEUILLE

### TUBO CIRCULAR LARGO.

El análisis de un sistema de flujo en un tubo circular, comienza con la ecuación de continuidad :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r U_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho U_\theta) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho U_z) = 0 \quad 2.2-1$$

Se supone un flujo isotérmico, laminar y totalmente desarrollado a lo largo de la sección circular. El flujo tiene una simetría tal que  $U_\theta = 0$  y  $\partial/\partial\theta = 0$ . Para el flujo totalmente desarrollado la velocidad radial desaparece,  $U_r = 0$ , y la velocidad axial  $U_z$  es independiente de la posición axial  $Z$ . Si la longitud es  $L$ , un fluido newtoniano queda definido por:

$$\tau_{ij} = \mu D_{ij} \quad 2.2-2$$

La ecuación dinámica, sujeta a las suposiciones anteriores, toma la forma :

$$0 = - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial U_z}{\partial r} \right) \quad 2.2-3$$

$$0 = - \frac{\partial p}{\partial r} \quad 2.2-4$$

De la ecuación 2.2-4  $p$  no es una función de la coordenada radial, entonces  $p = p(z)$ . Puesto que  $U_z$  es una función solamente de  $r$  entonces la ecuación 2.2-3 se escribe de la siguiente forma :

$$\frac{dp}{dz} = \frac{\mu}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dU_z}{dr} \right) \quad 2.2-5$$

si se observa el lado izquierdo no es una función de  $r$ , mientras que el lado derecho no es una función de  $Z$ , entonces ambos lados son iguales a una constante.

$$\frac{dp}{dz} = C = \frac{\mu}{r} \left( r \frac{dU_z}{dr} \right) \quad 2.2-6$$

Luego tenemos que:

$$p = cz + a \quad 2.2-7$$

Las condiciones de la frontera sobre  $P$  son tomadas en la forma  $p = 0$  para  $z = L$  y  $p = \Delta P$  en  $z = 0$  y tenemos que :

$$C = - \Delta P / L \quad 2.2-8$$

Cuando la ecuación diferencial de segundo orden para  $U_z$  es resuelta, considerando  $U_z = 0$  cuando  $r = R$  uno encuentra que :

$$u_z = \frac{\Delta P R^2}{4 \mu L} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad 2.2-9$$

Una vez que se obtiene el perfil de velocidad, varias mediciones de interés pueden ser calculadas.

El flujo volumétrico  $Q$  es :

$$Q = \int_0^R u_z(r) 2 \pi r dr = \frac{\pi \Delta P R^4}{8 \mu L} \quad 2.2-10$$

( Esta es conocida como la ley de Hagen- Poiseulle ). El factor de fricción es:

$$f = \frac{16}{\text{Re}} = \frac{D \Delta P}{2 L \rho U^2} \quad 2.2-11$$

Donde el número de Reynolds esta definido como :

$$Re = \frac{UD \rho}{\mu} \quad 2.2-12$$

Dentro de esta definición la velocidad promedio U se da por medio de :

$$= \frac{4Q}{\pi D^2} \quad 2.2-13$$

La rapidez de corte queda expresada como :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta Pr}{2 \mu L} \quad 2.2-14$$

No hay corte a lo largo de la línea del centro ( $r = 0$ ), la máxima rapidez de corte, se llama rapidez de corte nominal y se expresa como :

$$\dot{\gamma}_R = \frac{\Delta Pr}{2 \mu L} = \frac{8U}{D} \quad 2.2-15$$

Para un fluido no newtoniano la ley de la potencia provee un buen modelo para el cual se puede mostrar lo siguiente:

$$u_z(r) = \frac{nR}{1+n} \left( \frac{R\Delta P}{2KL} \right)^{1/n} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{1+1/n} \right] \quad 2.2-16$$

El flujo volumétrico :

$$Q = \frac{n\pi R^3}{1+3n} \left( \frac{R\Delta P}{2KL} \right)^{1/n} \quad 2.2-17$$

y la rapidez de corte nominal es :

$$\dot{\gamma}_R = \frac{2(1+3n)U}{nD} \quad 2.2-18$$

### 2.3 FLUJO ENTRE PLATOS PARALELOS

La geometría se muestra en la fig 2.3.1 . De otra manera las condiciones de flujo son como en el caso del tubo. Permitiendo que el vector velocidad sea  $U = [ u_x (y) , 0 , 0 ]$ , para un fluido newtoniano las ecuaciones dinámicas se presentan como:

$$0 = - \frac{\partial P}{\partial y} \quad 2.3-1$$

$$0 = - \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} \quad 2.3-2$$

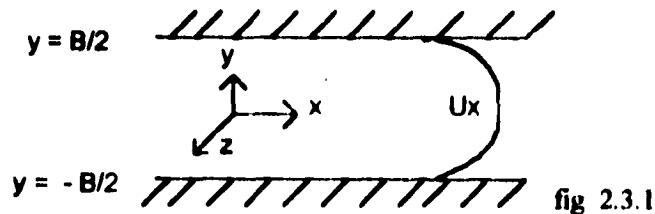


fig 2.3.1

Uno fácilmente determina que el perfil de velocidad es :

$$u_x = \frac{B^2 \Delta P}{8 \mu L} \left[ 1 - \left( \frac{2y}{B} \right)^2 \right] \quad 2.3-3$$

El flujo volumétrico ( por unidad de ancho  $W$  en la dirección  $z$  ) es:

$$\frac{Q}{W} = \frac{B^3 \Delta P}{12 \mu L} \quad 2.3-4$$

El factor de fricción es :

$$f = \frac{24}{Re} \quad 2.3-5$$

La velocidad promedio esta descrita por  $U=Q / BW$

La rapidez de corte nominal es :

$$\gamma_B = \frac{6U}{B} \quad 2.3-6$$

Para fluidos que siguen la ley de la potencia el resultado correspondiente es el siguiente:

$$u_x = \frac{nB}{2(1+n)} \left( \frac{B\Delta P}{2KL} \right)^{1/n} \left( 1 - \left| \frac{2y}{B} \right|^{1+1/n} \right) \quad 2.3-7$$

$$\frac{Q}{W} = \frac{nB^2}{2(1+2n)} \left( \frac{B\Delta P}{2KL} \right)^{1/n} \quad 2.3-8$$

## 2.4 FLUJO COUETTE

El flujo Couette considera que el campo de velocidad es generado por el movimiento de la frontera y donde no se impone un gradiente de presión sobre el sistema, aunque en algunos casos el campo de flujo puede generar gradiente de presión. Cuando la geometría es particularmente simple puede ser examinada para proveer modelos que pueden ser utilizados con algunas consideraciones para rocesos de polímeros .

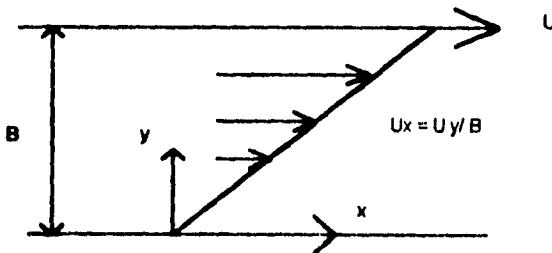
**FLUJO POR ARRASTRE EN UN PLANO.**

En flujo entre planos paralelos ( infinitos ), uno de los cuales se mueve con una velocidad  $U$  con respecto al otro dentro del mismo plano. La ecuación dinámica para el flujo isotérmico laminar se reduce a :

$$\frac{d}{dy} \tau_{xy} = 0 \quad 2.4-1$$

La figura 2.4.1 muestra un flujo cortante simple. La solución de la ec 2.4-1 es una constante. Si se supone el estado permanente, la ecuación 2.4-1 solo es una función de la rapidez de deformación de corte, lo que implica que la solución debe ser una constante. Si esto se supone entonces el campo de flujo es

$U = [ u_x(y), 0, 0 ]$  entonces se sigue que :



$$\frac{du_x}{dy} = cte \quad 2.4-2$$

fig 2.4.1

La solución de esta ecuación, satisfaciendo las condiciones a la frontera  $u_x = 0$  para  $y = 0$  y  $u_x = U$  en  $y = B$  es :

$$u_x = \frac{Uy}{B} \quad 2.4-3$$

La rapidez de flujo volumétrico, por unidad de ancho  $W$  en la dirección de  $z$ , puede ser escrita en la siguiente forma :

$$Q = \int_0^B \int_0^W \frac{U}{B} y dz dy = \frac{U}{B} W \frac{B^2}{2} \quad 2.4-4$$

$$\frac{Q}{UBW} = \frac{1}{2} \quad 2.4-5$$

## 2.5 EXTRUSIÓN

Un extrusor es parecido a una bomba hidráulica fig 2.5.1. Esta es una máquina versátil capaz de realizar otras operaciones además de esta función de bomba. Si el extrusor es alimentado con polímero sólido ( pellets ) normalmente se lleva a cabo una operación de fundido a la entrada de la alimentación. Esta operación es referida como plastificante y por tal es un extrusor plastificante. Si en la alimentación hay un fluido que usualmente es un polímero fundido, el extrusor es llamado un extrusor de fundido.

Si se agregan polímeros con otros fluidos, polímeros con pigmentos o fibras al extrusor, la máquina debe servir en forma adicional como un mezclador. Dentro de estas operaciones la meta del extrusor es producir homogeneidad en el material fundido a una rapidez de flujo, presión y temperatura apropiada para una siguiente operación en el proceso en línea. La próxima etapa usualmente es la formación de un artículo polimérico sólido o plástico.

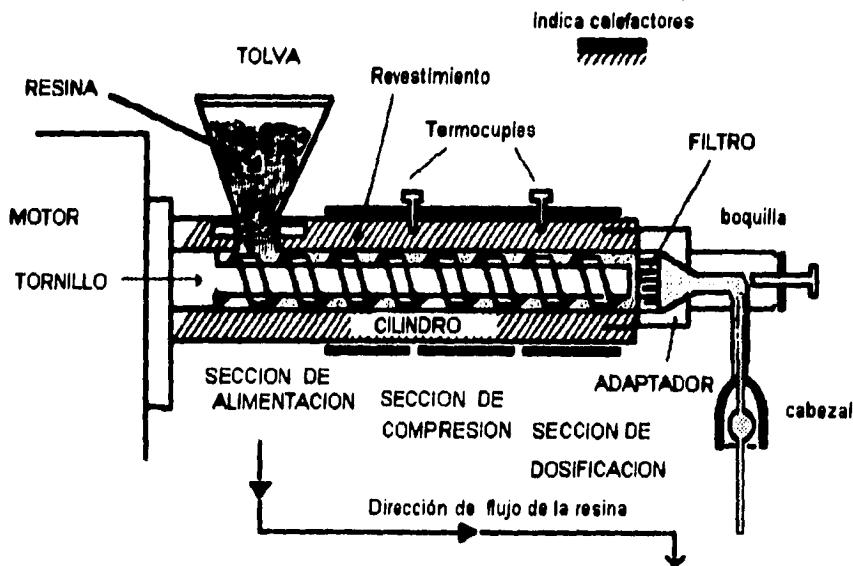


Fig 2.5.1 Sección longitudinal de un extrusor.

Parte de la versatilidad de un extrusor reside en el diseño del husillo que puede ser especializado con respecto a la función de servicio tal como mezclador o remoción de solventes volátiles. El diseño del husillo puede variar con el tipo de resina plástica que se maneja. La fig 2.5.2 presenta algunas típicas geometrías de husillos y detalles que definen parámetros del husillo. En este capítulo se analiza la dinámica de un fluido bajo extrusión .

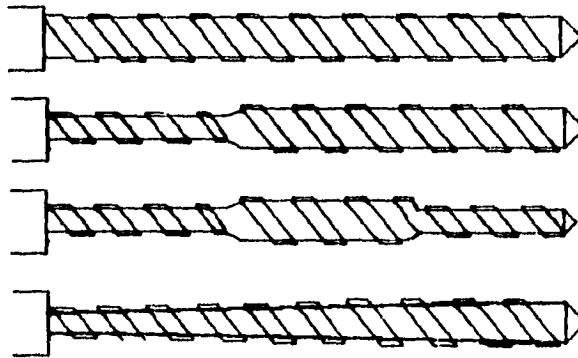


fig 2.5.2 geometrías típicas de husillos

## 2.6 ANÁLISIS NEWTONIANO ISOTÉRMICO

Dentro de circunstancias prácticas de extrusión usualmente se considera que un polímero fluye dentro de condiciones no isotérmicas. En el desarrollo de modelos de extrusión de fundido se considera flujo isotérmico para iniciar con la simplificación del modelado, es decir la extrusión isotérmica newtoniana.

Al realizar simplificaciones en la geometría es posible tratar este caso analíticamente y el resultado es una "teoría simplificada". Entonces sirve como una base de comparación para subsecuentes modificaciones. La primera simplificación se aplica a la geometría y es "desenvolver" el canal helicoidal del husillo.

El movimiento relativo del tornillo y el barril lo hacen equivalente al flujo entre platos paralelos con un ángulo  $\theta$  ( flujo Couette en un plano ), para el eje helicoidal z.

De este modo es generado un flujo por arrastre con componentes en la dirección x y z.

La ecuación dinámica en la dirección x y z puede ser descrita con la suposición que los términos inerciales no son considerables, esta suposición es razonable ya que el fluido es altamente viscoso. Para el estado estacionario podemos escribir.

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} \right) \quad 2.6-1$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left( \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} \right) \quad 2.6-2$$

Nosotros suponemos que la geometría del tornillo es uniforme en la dirección de z y  $U_z$  no es función de z. El gradiente de presión  $\partial p / \partial z$  es reemplazado por el valor de una constante

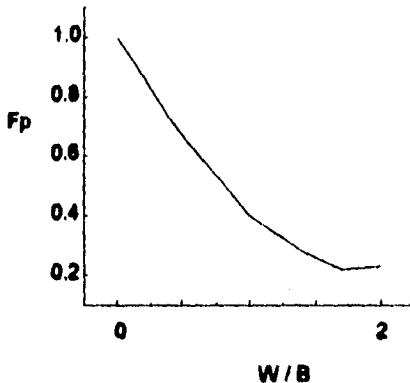
$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\Delta P}{Z} \quad 2.6-3$$

donde  $\Delta p$  es la presión que asciende a lo largo del extrusor y z es la longitud helicoidal. La solución de la ec 2.6-2 se presenta en el flujo Couette para el análisis de platos paralelos. Las condiciones límite incluyen  $U_z = U \cos \theta$  para  $y = B$ . En este caso nosotros tenemos un caso de combinación de flujo por presión y flujo por arrastre en la dirección de z y puesto que el fluido es newtoniano nosotros podemos añadir la solución simplificada dada en 2.3-4

$$Q = \frac{1}{2} U_z W B F_D - \frac{W B^3 \Delta P}{12 \mu Z} F_P \quad 2.6-4$$

donde  $U_z = u \cos \theta$ . Nótese que este flujo por presión se opone al arrastre del flujo.  $F_P^*$  es un factor de forma cuya función se observa en la siguiente figura.

\*  $F_P$  Es un factor de corrección que depende de la geometría



En la mayoría de los extrusores el husillo tiene una relación aparente (  $W/B$  ) pequeña, esto trae como consecuencia un valor de  $F_d$  y  $F_p$  casi unitario.

fig 2.6.1

La ec 2.6-4 representa variables básicas que caracterizan a un extrusor. La salida del extrusor  $Q$  y la acumulación de presión  $\Delta P$ . Estas variables requieren de una única solución. Si el extrusor simplemente descarga el fluido al término del barril, el gradiente de  $p$  sería cero. Normalmente se utiliza una boquilla al término del extrusor que restringe el flujo y sirve para estabilizar la presión axial y producir la forma deseada.

De esta manera se requiere de una expresión que relacione la variable de presión a través de la boquilla y sea asociada con la salida del extrusor, dado que se supone que todo el fluido sale por la boquilla.

Para un fluido newtoniano la mayoría de la boquillas tienen una relación como ésta.

$$Q = \frac{k}{\mu} \Delta P \quad 2.6-5$$

donde  $k$  está relacionado con la geometría de la boquilla. La ec 2.6-5 está determinada por las características de la boquilla.

En la mayoría de los casos es conveniente re escribir la ec 2.6-4 en la forma siguiente.

$$Q = AN - C \frac{\Delta P}{\mu} \quad 2.6-6$$

donde  $N$  es la rapidez del husillo que puede ser descrito a través de la relación

$$N = \frac{U}{\pi D} \quad 2.6-7$$

Los parámetros  $A$  y  $C$  son característicos de la geometría. Una manera sencilla de resolver la ec 2.6-6 y 2.6-7 para  $Q$  y  $\Delta p$  es la siguiente.

$$Q = \frac{Ak}{C+k} N \quad 2.6-8$$

$$\Delta P = \frac{\mu A}{C+k} N \quad 2.6-9$$

Este es un resultado interesante dado que a primera vista la salida  $Q$  es independiente de la viscosidad de el fluido.

Dos condiciones extremas se prevén en la representación del extrusor. Si esté no tiene boquilla ( $k \rightarrow \infty$ ) tenemos el caso de descarga abierta, en donde la salida máxima del extrusor esta dada de la siguiente manera.

$$Q_{max} = AN \quad 2.6-10$$

La otra condición extrema se produce si la resistencia de la boquilla es muy grande ( $k \rightarrow 0$ ), entonces el extrusor desarrolla una máxima presión pero no produce salida. En ese caso la expresión es.

$$\Delta P_{max} = \frac{\mu A}{C} N \quad 2.6-11$$

## **CAPITULO III**

### **3.1 EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO**

Entre estos extrusores nosotros podemos distinguir varias categorías básicas. Dejando a un lado los extrusores con múltiples husillos ( con uno, dos o más añadidos al husillo principal ) y otras configuraciones que son más bien experimentales. Nos referiremos a los extrusores con solo dos husillos de igual longitud colocados dentro del mismo barril en toda su longitud.

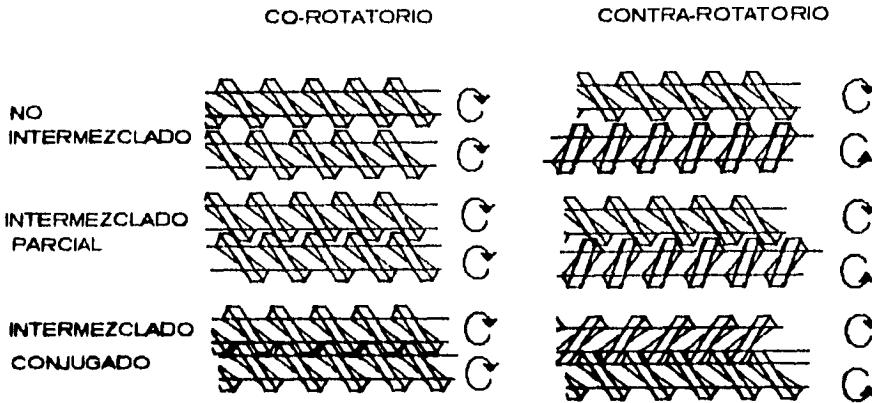
Cuando hablamos de extrusores de doble husillo, debe ser entendido que esta denominación no debería aplicarse a toda la maquinaria de extrusión con dos husillos, ya que todos los extrusores con dos husillos son erróneamente agrupados en la misma categoría con bastante frecuencia. La verdad es que la construcción diferencia la colocación del husillo, la forma de las filetas y la dirección de rotación que hace que los extrusores formen un grupo diferente a los extrusores de un solo husillo.

La primera diferencia es el patrón de flujo de la materia dentro de los husillos a lo largo y a lo ancho de la dirección del canal:

**1.- Longitud abierta** - Extrusores en los cuales el flujo tiene acceso a un canal abierto movable de adentro hacia afuera de los canales de un husillo a los canales del otro.

**2.- Entrecruzado abierto** - Extrusores en los cuales hay una área común a los dos husillos así que el flujo se mueve de un canal de un husillo a dos diferentes canales de otro.

De cualquier forma es difícil de decidir a que categoría pertenece un extrusor de doble husillo, ya que el flujo a través de canal no solo depende de la dirección de rotación de los husillos ( co-rotatorio o contra-rotatorio ) sino además en la figura de la fileta y canales. La geometría de los husillos tiene que examinarse primero.



La más importante subdivisión básica depende de la posición del husillo con relación al otro. Existen extrusores con :

**1.- Husillos sin intermezclado.-** en los cuales los husillos están cerca uno del otro, pero como el nombre lo implica, ellos no se empalman con los hilos de los otros los cuales son solamente tangentes.

**2.- Husillos de intermezclado.-** en los cuales los husillos se encuentran también cerca del otro pero la distancia entre su centro es menor que dos veces su radio exterior, de aquí que las filetas de un husillo penetran el canal del otro o un husillo se empalma con el otro.

La siguiente subdivisión tiene que ver con la forma y tamaño de filetas y a tamaños de los husillos.

**1.- Husillos no conjugados .-** husillos en los cuales las filetas se ajustan holgadamente hacia el canal del otro husillo y dejan alrededor canales amplios.

**2.- Husillos conjugados .-** son aquellos que tienen filetas con la misma figura y dimensión y los canales se disponen en el husillo con un mínimo de espacio a su alrededor.

Los extrusores con husillos de intermezclado deben de ser divididos en dos grupos:

**1.- Co-rotatorios** .- en el cual los dos husillos giran en la misma dirección, ambos en la dirección de las manecillas del reloj o contra del reloj.

**2.- Los contra-rotatorios** .- en los cuales los dos husillos giran en direcciones opuestas, uno en sentido de la manecilla del reloj y otro en contra.

A parte de "la dirección de rotación" la cual es clara, dos palabras necesitan explicación .

**1.- "Intermezclado"** que por definición significa estar juntos o empalmados. Dos husillos pueden empalmarse uno en otro por completo, parcial o no del todo dependiendo de qué tan profundo penetran las filetas de un husillo en los canales del otro. Algo similar ocurre cuando dos ruedas dentadas empalman sus dientes y están completamente interpenetradas. Podrían estar parcialmente penetradas si ellas no se encuentran suficientemente juntas para que sus dientes se compenetren totalmente.

**2. Conjugado.-** significa acoplarse. Dos partes están conjugadas cuando las proyecciones o las partes sobresalen de otra y están perfectamente ajustadas en la cavidades de la otra.

El uso de "*intermezclado parcial*" se emplea para indicar intermezclado con husillos no conjugados.

Con referencia a las definiciones dadas anteriormente, podemos dividir los extrusores de doble husillo como sigue:

<b>ARREGLO DE TORNILLO</b>	<b>PERFIL DE FILETA Y CANAL</b>	<b>CONTRA-ROTATORIO</b>	<b>CO-ROTATORIO</b>
<b>INTERMEZCLADO</b>	<b>CONJUGADO</b>	LONGITUDINALMENTE CERRADO	LONGITUDINALMENTE ABIERTO
		TRANSVERSALMENTE CERRADO	TRANSVERSALMENTE CERRADO
	<b>NO CONJUGADO</b>	LONGITUDINALMENTE ABIERTO	LONGITUDINALMENTE ABIERTO
		TRANSVERSALMENTE CERRADO	TRANSVERSALMENTE CERRADO
		LONGITUDINALMENTE ABIERTO	CERRADO
		TRANSVERSALMENTE CERRADO	TRANSVERSALMENTE CERRADO

Otro tipo de extrusor de doble husillo que aparentemente necesita ser colocado en una categoría por separado es aquél con husillos cónicos. Este tipo, de cualquier manera no opera de forma diferente que cualquier otra máquina de doble husillo. La interacción y el diámetro de los husillos tiene que ser integrada a lo largo de cada segmento de los husillos, pero todas las relaciones y cálculos para máquinas intermezcladoras de doble husillo pueden ser usadas para ellos. Esos extrusores, caerán de cualquier forma en una de las categorías enumeradas anteriormente.

### 3.2 GEOMETRÍA DE HUSILLO Y PRINCIPIO DEL DESPLAZAMIENTO<sup>(21)</sup>

La acción de bombeo de dos husillos de intermezclado contra-rotatorios ha sido ampliamente estudiada. El avance de bombeo de cámara llena está implícito y parece ser bien entendido en patentes del siglo XIX y en el periodo previo a la 1era. guerra mundial.

Las primeras discusiones de extrusores de husillos múltiples de intermezclado contrarotatorios para termoplásticos en la literatura se refieren a Schenkel quien considera .

$$Q = mNVC \quad 3.2-1$$

donde Q es la alimentación , m es el numero de husillos , N es la rapidez de rotación del husillo, y Vc es el volumen de c cámaras por husillo. El volumen de cámara fue calculado por Schenkel y más tarde por Doboczky en el caso de máquinas de husillos dobles .

$$Q = 2iNVC \quad 3.2-2$$

donde i es el numero de hilos. La misma ecuación fue dada por Janssen y colaboradores. Una vez hecho esto el volumen Vc puede calcularse de la siguiente manera.

$$V_c = V_1 - V_2 - V_3 \quad 3.2-3$$

donde V1 es la sección transversal de una mitad del barril de arreglo S

$$V_1 = S \left[ \left( \pi - \frac{\alpha}{2} \right) R^2 + \sqrt{\left( RH - \frac{H^2}{4} \right) \left( R - \frac{H}{2} \right)} \right] \quad 3.2-4$$

R es el radio exterior, H es la profundidad de la cámara y  $\alpha$  el ángulo de traslapamiento en radianes. El ángulo alfa puede ser expresado como.

$$\alpha = 2 \text{TAN}^{-1} \frac{\sqrt{2DH - H^2}}{D - H} \quad 3.2-5$$

V2 es el volumen de raíz de husillo.

$$V_2 = \pi(R - H)^2 S \quad 3.2-6$$

V3 el volumen de vuelo de husillo.

$$V_3 = \int_{R-H}^R b(r) 2\pi r dr \quad 3.2-7$$

La formulación del párrafo anterior nos permite calcular el volumen de c cámaras pero el resultado no coincide en sentido físico al que debería tener. Con el fin de favorecer el modelo de una máquina de husillo doble nosotros podemos escribir.

$$c = HWLc \quad 3.2-8$$

donde  $Lc$  es la longitud de la cámara. El valor de  $Lc$  es claramente relacionado con el diámetro de los husillos y el arreglo de ángulo helicoidal. La longitud de viaje alrededor de un husillo con el punto de intersección del otro husillo será de la forma :

$$Lc = \frac{\pi D}{\cos \phi} \quad 3.2-9$$

La cual sugiere que  $Vc$  puede ser expresada aproximadamente por.

$$Vc = \frac{\pi D H W}{\cos \theta} \quad 3.2-10$$

### 3.3 FLUJO EN C CÁMARAS

#### MODIFICACIÓN AL MODELO DE MIDDLEMAN

En el modelo de Middleman<sup>(20)</sup> la simplificación geométrica es suponer el movimiento relativo entre el husillo y el barril considerando que el barril es el que se mueve y el husillo permanece estático siendo equivalente al movimiento en un plano con un ángulo  $\theta$  en el eje  $z$ , ya que el barril genera un flujo por arrastre en el cual el husillo permanece estático.

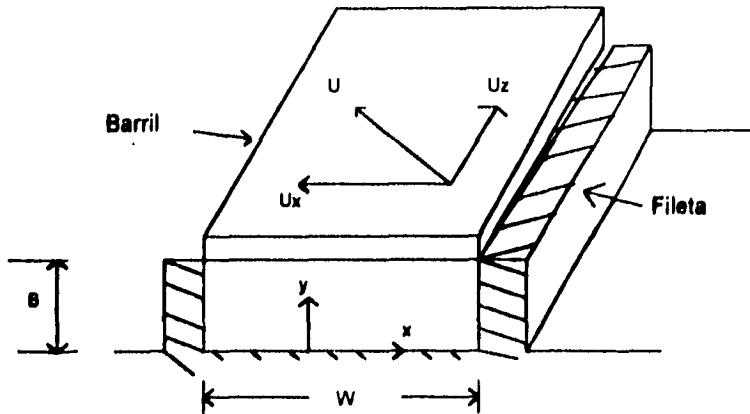


fig 3.3.1

En la figura 3.3.1 se muestra la fileta que forma el canal del husillo. Sobre esta superficie representando al barril en movimiento con un ángulo  $\theta$  del eje helicoidal generando un flujo por arrastre en el canal.

El modelo considera que es el barril el que tiene movimiento y el tornillo se encuentra estático.

Si el observador fuese el que se moviera alrededor del extrusor y pudiera seguir la trayectoria del fluido a través del husillo lo que vería es como la fileta avanza con una velocidad  $U_z = U \cos \theta$  y genera un flujo por arrastre en la dirección de la velocidad  $U = N\pi D$ . Esto lo observamos si desenvolvemos la superficie del husillo y analizamos una fileta cuando ha completado una revolución, tenemos el siguiente esquema:

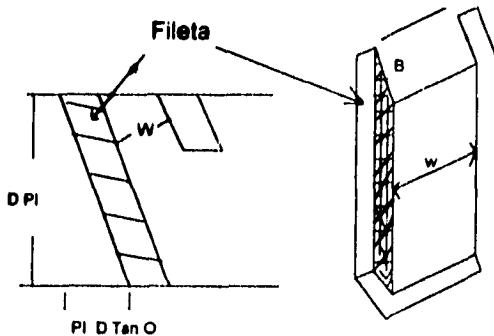


fig 3.3.2

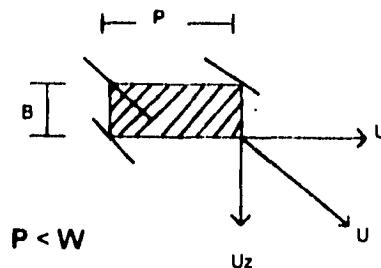


fig 3.3.3

La zona sombreada es la que genera el arrastre y no necesariamente el volumen de la cámara tiene que estar totalmente ocupado.

La distancia que recorre la fileta en una revolución es  $P = \pi D \tan \theta$  por lo cual el área donde se aplica el flujo por arrastre sería  $A = P \cdot B$  donde B es la altura de la fileta.

Para evaluar el gasto volumétrico el tratamiento analítico es el mismo que el presentado en el capítulo 2 para la geometría de un plano en movimiento hasta llegar a la integración donde cambiaremos el límite.

$$Q = \int_0^B \int_0^P \frac{U}{B} y dz dy = \frac{U}{B} P \frac{B^2}{2} \quad 3.3-1$$

de donde  $Q = U \cdot A = B \cdot P \cdot (U/2)$ . Sustituyendo el valor de la velocidad promedio y el área obtenemos la siguiente expresión.

$$Q = \frac{1}{2} N \pi D \cdot \pi D \tan \theta \cdot B = \frac{1}{2} \pi^2 D^2 \tan \theta \cdot BN \quad 3.3-2$$

### 3.4 PERDIDAS DE FLUJO <sup>(21)</sup>

La pérdida de flujo en doble husillos de intermezclado y sus implicaciones han sido citadas por Kiesskalt. Más tarde, en 1965, Doboczky lo aplicó a extrusores de doble husillo.

Doboczky clasifica estas pérdidas como.

$$Q = Q_c - Q_{cl} - Q_{pl} - Q_{fl} \quad 3.4-1$$

donde  $Q_{cl}$ ,  $Q_{pl}$  y  $Q_{fl}$  representan diferentes pérdidas de flujo. Estas pérdidas de flujo son descritas por Doboczki como  $Q_{cl}$  pérdidas de calandreo, flujo entre los husillos,  $Q_{pl}$  pérdida de presión y  $Q_{fl}$  pérdida de vuelos de fileta. El problema de pérdida de flujo en extrusores de doble husillo en contra rotación también fue considerado Janssen y colaboradores.

Ahora nos enfocaremos al problema de cálculo de las magnitudes de pérdida de flujo individuales. Los valores de estas pérdidas de flujo siguen la relación.

$$Q_{cl} > Q_{pl} > Q_{fl} \quad 3.4-2$$

las pérdidas de flujo por calendreo tiene el valor más grande y el menor la pérdida por vuelo de fileta en el husillo.

### 3.5 PÉRDIDA POR CALANDREO <sup>(21)</sup>

El flujo de pérdida por calendreo representa la brecha entre los husillos. Este efecto es discutido por Doboczky, Janssen et al. El efecto es representado en la figura 3.5.1 el flujo en la región de calendreo puede ser representado por el balance de fuerza.

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial x_1} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x_2} \quad 3.5-1$$

con condiciones a la frontera :

$$v_1(-h) = U_A \quad v_1(h) = U_B \quad 3.5-2$$

donde h es la brecha entre los husillos la cual es mas pequeña que la profundidad del canal

$$2h \ll H \quad 3.5-3$$

y  $U_A$  y  $U_B$  son las velocidades lineales de los dos husillos.

$$U_A = \pi DN \quad U_B = \pi(D-h)N \quad 3.5-4$$

Para un fluido newtoniano la ec 3.5-1 se convierte

$$0 = \frac{\partial p}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 v_1}{\partial x_2^2} \quad 3.5-5$$

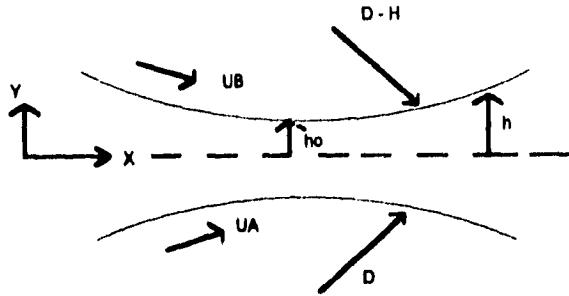


fig 3.5.1

resolviendo para el campo de velocidad obtenemos.

$$v_1(x_2) = \frac{U_A + U_B}{2} + \frac{U_A - U_B}{2} \left[ \frac{x_2}{H} \right] - \frac{h^2}{\partial \eta} \frac{\partial p}{\partial x_1} \left[ 1 - \left[ \frac{x_2}{H} \right]^2 \right] \quad 3.5 - 6$$

El flujo total es

$$Q_{CL} = W \int v_1(x_2) dx_2 = (U_A + U_B) W h - \frac{2 h^3}{3 \eta} \frac{\partial p}{\partial x_1} \quad 3.5 - 7$$

para calcular  $Q_{cl}$  nosotros debemos integrar la ec 3.5-7 para obtener  $\Delta P$ . A su vez debemos relacionar a  $h$  como una función de  $x_1$ . Si se estima esto se obtiene.

$$h = h_0 + \frac{x_1^2}{2R} \quad 3.5 - 8$$

donde  $h_0$  es la mínima altura entre husillos y  $R$  el radio del husillo. Se integra la ec 3.5-7

$$\Delta p = \frac{3}{4} \pi \eta \frac{\sqrt{2Rh_0}}{h_0^3} \left[ \frac{3Q_c}{4} \left[ \frac{S}{2} - H \tan \psi \right] - (U_1 + U_2) h_0 \right] \quad 3.5 - 9$$

donde  $S$  es el arreglo de tornillo  $\psi$  el ángulo de la pared de la fileta.

Luego :

$$\Delta p = 6 \eta \frac{\sqrt{(2R - H)h_0 / 2}}{h_0^3} \left[ -\frac{3iQ_c}{4(S - Bi)} + N \pi (2R - H) h_0 \right] \quad 3.5 - 10$$

donde  $N$  es la velocidad del tornillo e  $i$  es el número de vueltas de hilo. Posteriormente Speru reportó una simulación numérica en la brecha de la calandria entre los husillos para fluidos newtonianos y usa técnicas finitas elementales. Un vórtice es predicho a la entrada de la brecha de calandria. Los cálculos muestran que la intensidad del vórtice es determinada únicamente por el valor relativo de la alimentación y desaparece cuando éste excede 24 % para la geometría examinada.

Jansen encontró que los cálculos con elementos finitos concuerdan bastante bien con su ecuación 3.5-10.

### 3.6 PERDIDA DE FLUJO POR PRESIÓN <sup>(20,21)</sup>

Doboczky Janssen et al. han considerado el flujo de retropresión a través de una brecha de tetraedro entre los flancos de los husillos y representan esta pérdida a través de la expresión :

$$Q_{PL} = 0.0026 \frac{1}{\eta} \left[ \frac{H}{D} \right]^{1.8} \psi^2 D^3 \Delta p \quad 3.6-1$$

la cual se desarrolló experimentalmente.  $\psi$  es la inclinación en radianes del lado de la pared del husillo de la fileta. Aquí  $D$  es el diámetro del husillo y  $\Delta p$  la diferencia de presión entre c cámaras opuestas.

### 3.7 EFECTO DE PÉRDIDAS POR FILETA <sup>(21)</sup>

La pérdidas de flujo sobre las puntas de las filetas maneja efectos combinados de arrastre y de flujo por presión en los picos de las filetas de los husillos. El análisis de la pérdida de las filetas de los husillos se manejan de manera similar ( Mohr y Mallouk ) en máquinas con husillo simple y extrusores de doble husillo de intermezclado y contrarotación.

Doboczky y Janssen et al presentan la pérdida de flujo por filetas sobre un pico de las filetas de los husillos de longitud  $e$  como.

$$Q_{FL} = \int_0^{L_C \delta_F} \int_0^{\delta_F} v^3 dx_2 dx_1 = \frac{1}{2} U L_C \delta_F \text{ sen } \phi + \frac{L_C \delta_F^3}{12 \eta} \frac{\Delta p_f}{e} \quad 3.7-1$$

Aquí  $\Delta p_f$  es la caída de presión sobre una fileta simple causada por la distribución de presión a través de el canal del husillo y la diferencia de presiones incrementada a lo largo de el eje del husillo a la boquilla .

### 3.8 EL EXTRUSOR COMO REACTOR QUÍMICO<sup>(16)</sup>

El utilizar un extrusor como reactor trae consigo enormes dificultades con la mezcla reactiva donde la alta viscosidad del material retarda la transferencia de masa y calor obteniéndose como resultado un material de pobre calidad. Sin embargo en la industria de polimerización es necesario superar este problema y tener la capacidad de representar al equipo como reactor químico. Un ejemplo clásico es el extrusor de un solo husillo donde se realizan simplificaciones con respecto a la transferencia de calor y superficie de fundido suposiciones probablemente realistas y consistentes en una típica operación comercial.

El modelado de flujo en un extrusor puede llevarse a varios niveles de sofisticación. No obstante no se tienen modelos simples debido a la diversidad de diseños de husillos lo que hace imposible considerar en un modelo la infinidad de detalles y parámetros geométricos del equipo.

#### 3.8.1 TIEMPO DE RESIDENCIA<sup>(17)</sup>

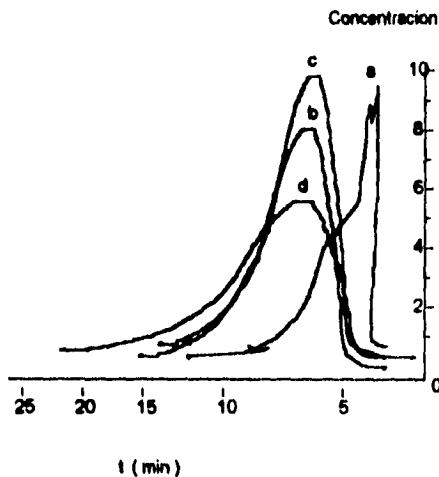
Una importante característica de un reactor de flujo continuo es el tiempo de residencia y la distribución del mismo para conocer la trayectoria del fluido e identificar zonas donde se tengan que aplicar condiciones críticas de proceso.

El tiempo de residencia promedio puede ser calculado mediante la relación de volumen de fundido y la rapidez de flujo volumétrico, sin embargo esto es insuficiente para la caracterización de la extensión de una reacción química.

En los husillos contra-rotatorios cuando la materia viene contenida en cámaras cerradas debe avanzar por cada revolución. El tiempo requerido por el material para avanzar por una longitud  $L = Np$  es:

$$T = \frac{Np}{Ve} = \frac{N \pi D \tan \phi}{n \pi D \tan \phi} = \frac{N}{n} \quad 3.8-1$$

donde  $Ve$  es la velocidad axial por revolución. Si todo el husillo tuviera configuración de bomba, el tiempo de residencia sería muy corto, así como insuficiente para permitir la transferencia de calor y un mezclado adecuado. Por esta razón en cierto punto a lo largo del barril los husillos modifican sus filetas y tienen cortes para permitir el mezclado. Como los husillos disminuyen su habilidad propulsiva el material llenará completamente los husillos. Esto hace que el tiempo de residencia sea más grande que el calculado anteriormente.



- a Extrusor mono husillo
- b Extrusor doble husillo sin intermezclado
- c Extrusor doble husillo, intermezclado, contra rotatorio
- d Extrusor doble husillo, intermezclado, corotatorio

La figura muestra<sup>(17)</sup> la diferencia en la distribución del tiempo de residencia, se muestran curvas experimentales promedio en varios extrusores dentro de las mismas condiciones de operación.

### **3.8.2 EFECTO DE LA VISCOSIDAD EN LA REPRESENTACIÓN DE UN REACTOR<sup>(16)</sup>**

La reacción de polimerización puede ser llevada a cabo en reactores por lotes utilizando tanques para obtener altas conversiones. Sin embargo si se trabaja con altas conversiones se tiene una alta viscosidad y un pobre mezclado. Por eso el extrusor permite manejar fluidos altamente viscosos .

Una consecuencia natural de la extrusión es la generación de calor por fricción y está en función de la viscosidad del material ocasionando un incremento sustancial en la temperatura de fundido. Puesto que la cinética de la reacción química depende de la temperatura es importante desarrollar una gráfica que represente este efecto.

El extrusor puede ser representado como una aproximación al reactor de flujo tapón y a través de un modelo sencillo determinar la sensibilidad en el posible efecto de la viscosidad con el calor generado por la reacción.

### **3.8.3 VENTEO<sup>(17)</sup>**

En algunos casos es necesario ventear o extraer del fundido los gases atrapados o contenidos en él. Un hoyo en el barril en la posición adecuada lo lograra. El material en ese punto no debe estar bajo presión o saldría del barril. En extrusores de doble husillo, ya sean corotatorios o contra-rotatorios, la acción positiva de su bombeo puede llevar al fluido fuera de el área de venteo. La parte de venteo en el barril deberá estar casi vacía y donde la materia no esté bajo presión. Esto se puede lograr escogiendo para esta sección una configuración de mezclado con filetas interrumpidas o conjugadas.

### **3.8.3 FUNCIÓN DE VOLATILIZACIÓN<sup>(17)</sup>**

Como la aplicación del extrusor de doble husillo en el procesamiento reactivo se incrementa, la extracción de solventes o gases no deseados por el proceso de extrusión, se requiere de una volatilización eficiente. Usualmente está para

algunos polimeros es expresada con la siguiente ecuación que considera un fenómeno de difusión acelerado.

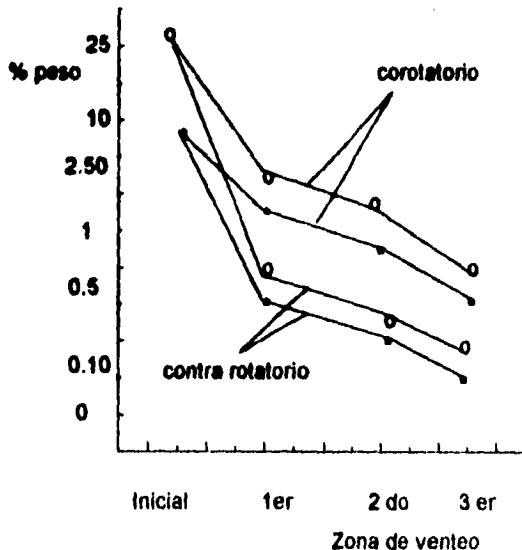
$$(\partial^2 C / \partial r^2) + (2 / r)(\partial C / \partial r) = (1 / D)(\partial C / \partial t) \quad 3.8-2$$

donde C = concentración de volátiles, D = coeficiente de difusión, t = tiempo y r = posición de la coordenada radial .

La volatilización de un extrusor de doble husillo se muestra en la sig ec derivada de ec 3.8-2

$$\log(C_0 - C_E) / (C_L - C_E) = (K \cdot S \cdot L \cdot N^{1/2}) / W \quad 3.8-3$$

donde  $C_E$  es la concentración maxima de extracción, K = constante, L = longitud del husillo, W = velocidad de salida,  $(C_0 - C_E) / (C_L - C_E) =$  eficiencia de volatilización,  $C_0 =$  Concentración inicial de volátiles,  $C_L =$  Concentración final de volátiles y S = área de superficie efectiva.



La gráfica muestra<sup>(17)</sup> claramente que el extrusor de intermezclado contra-rotatorio tiene una alta eficiencia de volatilización en comparación con el extrusor co-rotatorio.

### **3.8.4 FUNDICIÓN<sup>(2)</sup>**

Para algunos materiales la fusión es un cambio bastante rápido, pero para la mayoría de los termoplásticos es una transformación gradual.

En cualquier extrusor existe un trabajo combinado de calentamiento y el esfuerzo de corte que funde el material. Todos los termoplásticos, materiales no newtonianos, son afectados por un aumento o decremento de temperatura. A temperatura constante, la viscosidad cae agudamente con un incremento en la rapidez de corte.

Todas las secciones de los tornillos donde el plástico permanece sin fundir tienen un volumen de canal mas grande que el volumen de canal de la sección de bombeo, dado que la densidad del material sólido siempre es menor que la del material fundido.

Cuando el material permanece en estado sólido el grado de llenado es bajo y el esfuerzo de corte es muy bajo, y por tanto la viscosidad se mantiene alta.

En la sección de bombeo el esfuerzo de corte<sup>\*</sup> es más alto que en otras secciones, sin embargo el corte no sería suficiente para fundir el material a menos que esta hubiera alcanzado cierta temperatura. El calor necesario para alcanzar esa temperatura esta dado al material a través del barril por bandas de calentamiento colocadas alrededor de este.

De acuerdo con el promedio de capacidad calorífica específica del material después del punto de fusión y su temperatura de inicio, un cierto numero de BTUs son requeridos por cada libra de material.

**Calor requerido = calor específico Cp \* salida \* diferencia de temperatura**

y este calor tiene que ser suministrado durante el tiempo de residencia .

---

<sup>\*</sup> Esfuerzo de corte .- fuerza arbitraria aplicada sobre un área que actúa en dirección tangencial

## CAPITULO IV

### 4.1 EXTRUSIÓN REACTIVA<sup>(17,16,6,1)</sup>

La extrusión reactiva es referida a reacciones químicas y/o monómeros polimerizables que pueden ser llevadas a cabo durante el proceso de extrusión de manera continua.

Esta característica hace al extrusor un atractivo reactor químico que incluye la posibilidad de adicionar reactivos en un segmento de barril para mezclarlos e intensificar o aplicar calor apropiadamente, así como remover volátiles originados en el proceso.

Hoy, la aplicación de tecnología del procesamiento reactivo en la investigación y actividades de desarrollo es requerida para la producción de plásticos innovadores, particularmente plásticos de ingeniería, y para procesos de fabricación.

En comparación con la tecnología convencional de polimerización, el procesamiento reactivo tiene características particulares como un nuevo método de producción para plásticos de ingeniería, que son :

- Es un proceso continuo para pequeños volúmenes de producción.
- Representa un bajo costo de inversión.
- Procesamiento sin solventes, que conduce a bajar el consumo de energía y contamina menos el ambiente,
- proceso flexible disponible para una diversidad de productos y materias primas,
- proceso de producción simplificado desde la polimerización a la peletización combinada a través de una operación compuesta semejante a la mezcla de polímeros.
- Proceso capaz de controlar la morfología física y química para crear un nuevo polímero con características distintas de aquellos convencionales.

Ahora la tecnología del procesamiento reactivo se aplica a varias industrias de plásticos.

La limitación principal de un extrusor como reactor químico es el limitado tiempo de residencia para llevar a cabo la reacción (frecuentemente de 2 a 12 min). Este intervalo requiere estrictos requerimientos sobre la cinética de la reacción química.

#### 4.2 TIPOS DE REACCIONES QUÍMICAS LLEVADAS A CABO MEDIANTE LA EXTRUSION REACTIVA.

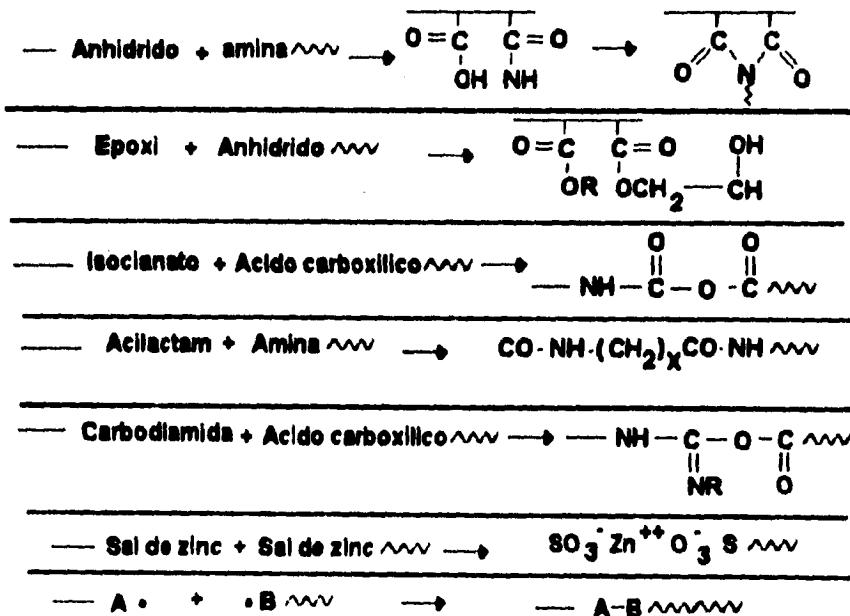


Fig 4-1 Ejemplos de reacciones comunes de compatibilización entre los constituyentes de mezclas funcionalizadas

Los tipos de procesos químicos que pueden ser llevados a cabo mediante extrusión reactiva pueden ser divididos dentro de seis categorías descritas como:

<b>PROCESO</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>
<b>Reacción por injerto</b>	<b>Formación de polímeros injertados o copolímeros para reacción de polímeros y monómeros.</b>
<b>Formación de Copolímeros</b>	<b>Reacción de dos o mas polímeros para formar al azar injertos o bloque de copolímeros a través de enlaces iónicos o covalentes</b>
<b>Reacciones de Unión /entrecruzamiento</b>	<b>Reacciones de homopolímeros con uniones polifuncionales o agentes ramificados, para formar pesos moleculares por extensión de cadena o ramificación, o reacciones de homopolímeros con agentes de condensación para formar pesos moleculares por extensión de cadena, o reacciones de homopolímeros con agentes de entrecruzamiento.</b>
<b>Polimerización en masa</b>	<b>Preparación de polímeros de alto peso molecular mediante monómeros o prepolímeros de bajo peso molecular, o para mezclas de monómeros, o monómeros y prepolímeros.</b>
<b>Degradación controlada</b>	<b>Control de la degradación del peso molecular de polímeros de alto peso molecular ( control reológico), o control de la degradación del monómero.</b>

**Funcionalización**                      **Introducción de un grupo funcional dentro de un polímero ramificado, o en lugar de una cadena, o modificación de un grupo funcional existente.**

---

En esta última categoría un ejemplo clásico es la conversión del copolímero Etilen vinil acetato (EVA) en el correspondiente polivinil alcohol.

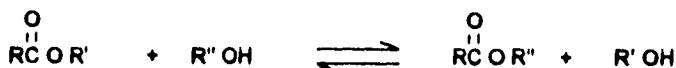
Este es un proceso industrial aplicado a copolímeros que contienen una gran cantidad de vinil acetato ( más de un 40% en peso ). Esta reacción basada en el proceso de hidrólisis, es llevada a cabo en solución, emulsión o suspensión y varias técnicas son utilizadas para el proceso de polimerización.

Por otra parte copolímeros de etilen vinil acetato con pequeñas cantidades de este último de 5 a 40 % en peso, son preparados por el proceso de alta presión a través de un extrusor y después son peletizados .

### 4.3 TRANSESTERIFICACIÓN

La reacción que se lleva a cabo en este estudio es la de transesterificación donde un alcohol actúa como reactivo nucleofílico en la esterificación de un ácido. En la hidrólisis de un éster, un reactivo nucleofílico desplaza a un alcohol. Si se tiene ésto presente, es posible que un alcohol pueda desplazar a otro de un éster. Esta alcoholólisis ( escisión mediante un alcohol ) de un éster se denomina transesterificación.

La transesterificación es catalizada por ácidos (  $H_2SO_4$  o HCl seco ) o por bases ( generalmente un ion alcóxido ).

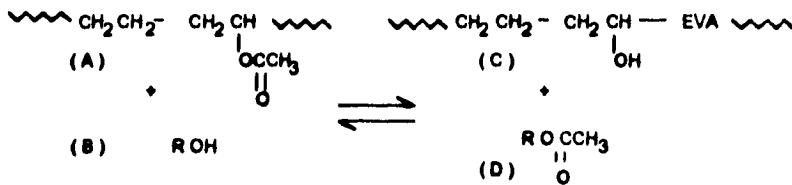


La transesterificación es una reacción reversible. Para desplazarla hacia la derecha, es necesario utilizar en exceso alcohol, cuyo éster queremos, o bien eliminar uno de los productos de la mezcla reaccionante. Este último enfoque es preferible siempre que sea aplicable.

**4.4 CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN**

Esta es la presentación usual de un sistema en solución que también es aplicable a sistemas de alta viscosidad donde el polímero se encuentra fundido y la adición del reactivo forman una mezcla homogénea.

El esquema general de la reacción se presenta así.



t = 0	a	b	0	0
t < t eq	a-x	b-x	x	x
t = t eq	a - Xe	b - Xe	Xe	Xe

donde x es la conversión y Xe es la conversión cuando se alcanza el equilibrio. El caso simple ocurre cuando ambas reacciones inversas son del mismo orden y los productos formados inicialmente están ausentes de la mezcla reactiva.

Si ambas reacciones son de segundo orden de acuerdo a la ecuación 4.4-1, la velocidad neta de desaparición de A es:

$$-\frac{dNA}{dt} = k_1 C_a C_b - k_2 C_c C_d \tag{4.4-2}$$

En el caso de reacción reversible en solución ideal en el equilibrio dNA / dt = 0, entonces:

$$k_1 C_a C_b = k_2 C_c C_d \quad 4.4-3$$

$$\frac{C_c C_d}{C_a C_b} = \frac{k_1}{k_2} = K = \frac{X_e^2}{(a - X_e)(b - X_e)} \quad 4.4-4$$

donde K es la constante de equilibrio y  $X_e$  es la conversión al equilibrio.  
Reemplazando  $N_A$ ,  $C_a$ ,  $C_b$ ,  $C_c$ ,  $C_d$  por sus valores, se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)(b - x) - k_2 x^2 \quad 4.4-5$$

$$\frac{dx}{(x^2 - (a + b)mx + mab)} = (k_1 - k_2)dt \quad 4.4-6$$

donde

$$m = \frac{k_1}{(k_1 - k_2)}$$

De la ecuación 4.4-4 y la expresión resultante de integrar la ecuación 4.4-6 se tiene :

$$\frac{1}{X_1 - X_2} \ln \left[ \frac{X_2(X_1 - x)}{X_1(X_2 - x)} \right] = (k_1 - k_2)t \quad 4.4-7$$

$X_1$  y  $X_2$  son las raíces de  $(x^2 - (a + b)mx + mab)$  de la ecuación 4.4-6.

## **CAPITULO V**

### **5.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describen brevemente, los equipos, técnicas y materiales que se utilizaron en el desarrollo del trabajo experimental así como la función que desempeñan para determinar propiedades o parámetros requeridos en los materiales estudiados. Finalmente se describe la preparación de los sistemas que fueron procesados mediante la técnica de extrusión reactiva.

### **5.2 PROPIEDADES TÉRMICAS**

#### **5.2.1 CALORIMÉTRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO ( DSC )**

Los polímeros son materiales de alto peso molecular, lo que les permite tener rigidez y dureza a temperatura ambiente. Para reblandecer dichos materiales se les aplica energía térmica.

El equipo utilizado es un Du Pont Instrument Thermal Analyst 2100, 910 Differential Scanning Calorimeter DSC el cual aplica un flujo de calor a la muestra y el equipo detecta la temperatura de transición vítrea (  $T_g$  ), la temperatura de fusión (  $T_f$  ) y el  $\Delta H$  de fusión .

Las pruebas realizadas por este equipo se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ \text{C}/\text{min}$  y una temperatura límite de  $600^\circ \text{C}$ .

#### **5.2.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO ( TGA )**

Para conocer la estabilidad térmica de los polímeros se utiliza la técnica de TGA en la cual se aplica energía calorífica y observamos la degradación del material. El equipo genera una gráfica de % peso vs. temperatura. Un polímero cuenta con unidades repetitivas, y en caso de ser de dos especies distintas se tiene un copolímero. Esta segunda especie puede tener un grupo funcional que le caracterice, el cual puede ser identificado en un intervalo de pérdida de peso de la gráfica.

Esta técnica permite evaluar la temperatura de degradación (  $T_d$  ), y el análisis cuantitativo para la determinación del grado de conversión.

Equipo : Du Pont Instrument Thermal Analyst 2100, Hi - Res TGA Thermogravimetric Analyzer.

#### 5.2.4 ANÁLISIS TERMOMECANICO ( TMA )

Esta técnica se utiliza para conocer la temperatura de transición vítrea. El equipo tiene incrementos de temperatura y se registra el cambio en el volumen de la muestra. La gráfica generada es cambio en dimensiones (  $\mu\text{m}$  ) vs temperatura (  $^{\circ}\text{C}$  ). La  $T_g$  se detecta cuando ocurre un cambio en la pendiente.

Equipo : Du Pont Instrument Thermal Analyst 2100, TMA 2940 Thermomechanical Analyzer.

### 5.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

Para la evaluar las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos se utilizó una máquina INSTRON Mod 1125. El sistema cuenta con un equipo de transmisión que permite mover un cabezal a una velocidad constante. En este se pueden colocar los aditamentos para realizar las diferentes pruebas así como la celda que detecta la fuerza que se aplica al material.

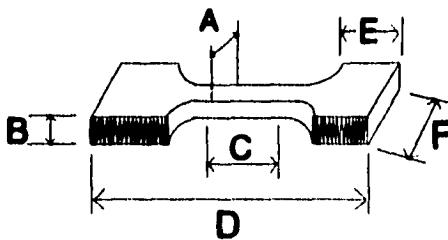
El software maneja tres tipos de prueba, tensión, compresión y flexión. Las pruebas de tensión se basan en la norma ASTM No 1708 para micro probetas y puede generar un reporte con los valores de los siguientes parámetros mecánicos.

Displacement at Peak ( mm )	% Strain at Peak ( % )	Load at Peak (KN)	Stress at Peak (MPa)	Displacement at Break ( mm )	% Strain at Break ( % )	Load at Break (KN)	Stress at Break (MPa)	Load at 0.2 Yield ( KN )
--------------------------------------	---------------------------------	----------------------------	-------------------------------	---------------------------------------	----------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	-----------------------------------

y datos adicionales de:

Stress at 0.2% Yield	Moung's Modulus	LASE 1%	LASE 2%	EASL .5 KN	EASL 2.5 KN	Energy to Break Point	Tensile Energy Absorption
(MPa)	(MPa)	(KN)	(KN)	(%)	(%)	(J)	(N/mm)

La geometría de las probetas se muestra en la siguiente figura:



<b>Dimensiones:</b>	<b>mm.</b>
<b>A : Ancho</b>	<b>4.9</b>
<b>B : Espesor</b>	<b>2.0</b>
<b>C : Longitud</b>	<b>17.5</b>
<b>F :</b>	<b>10.0</b>
<b>E :</b>	<b>10.0</b>

Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y a una velocidad de prueba de 100 mm/min que es la velocidad del cabezal .

**5.3.1 DUREZA SHORE**

En esta prueba el equipo cuenta con una punta de acero que penetra al material de acuerdo a una carga fija en una plataforma que desplaza a la muestra. El equipo tiene una escala de 0 a 100 y la penetración es específica para cada polímero.

Equipo : Durómetro Tipo D PTC Mod 307L conforme a la norma ASTM 2240-75

## 5.4 REOMETRÍA CAPILAR

El comportamiento no Newtoniano de los polímeros en estado fundidos es bien conocido y un método para determinar la viscosidad es por medio de reometría capilar. En esta técnica se requiere de la máquina INSTRON, la cual cuenta con un barril vertical en el que es colocado el polímero y fundido a la temperatura deseada dado que el barril cuenta con un controlador de temperatura. En la parte inferior se encuentra el capilar y este puede ser sustituido de acuerdo con la relación longitud-díametro ( $L/D$ ) que se requiera. El equipo se programa para desplazar el cabezal con velocidad constante y así obtener la rapidez de corte deseada. En el cabezal se localiza una celda que detecta la fuerza que se aplica al material, unida a ella se encuentra un émbolo que genera el flujo del polímero. El diámetro del barril es de 3/8 pulgadas al igual que el émbolo. La capacidad de prueba del equipo es de 10 toneladas.

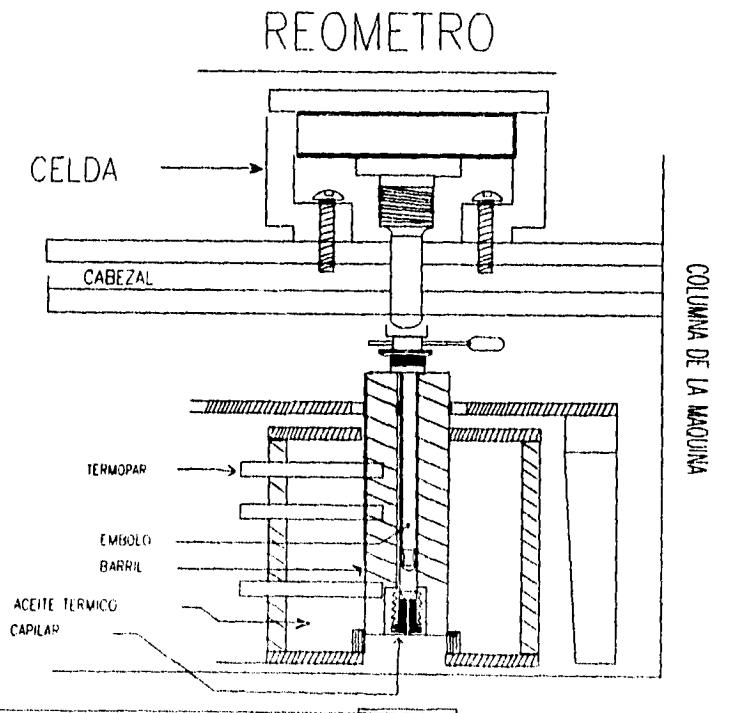
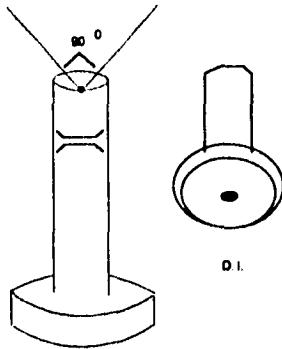


Fig. 5.4-1

Se emplearon 3 capilares cuya entrada es un cono de 90 grados de ángulo.



CAPILAR	L in	D in	L/D
1	1.0009	0.0502	19.9383
2	3.0063	0.0501	60.006
3	2.0056	0.0401	50.0149

Fig. 5.4-2

### FLUJO CORTANTE SIMPLE.

Es la deformación del material originada por el movimiento de las fronteras del sistema cuando se mueve en forma de placas paralelas. Cada placa se desplaza una sobre la otra, de tal forma que existe un gradiente de velocidades constante entre las placas. Este tipo de deformación es conocida en dinámica de fluidos como flujo laminar. Una manera de cuantitativa de medir esta deformación es la deformación cortante, que se representa por con la letra griega  $\gamma$ . En el estudio de los fluidos, el material es sujeto a un corte continuo con una rapidez constante. La definición de rapidez de corte, que representa el gradiente de velocidades en las placas del fluido es:

$$\frac{dv_x}{dy} = \dot{\gamma}$$

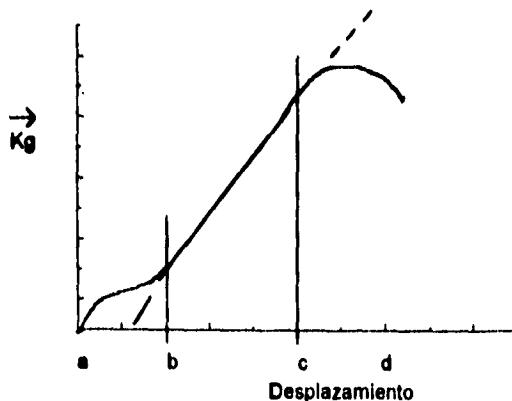
## ESFUERZO

Es una fuerza arbitraria aplicada sobre un área determinada. Existen dos tipos de esfuerzos que actúan sobre un elemento de volumen : el esfuerzo normal y el esfuerzo de corte. El primero es la fuerza que actúa en dirección perpendicular al área donde se aplica y el segundo es la fuerza que actúa en dirección tangencial al área donde se aplica.

Si se conoce la fuerza que se aplica al cabezal para hacer fluir al polímero a través del capilar podemos conocer el esfuerzo en la pared ( $\tau_w$ ). Sin embargo la caída de presión que se registra no es la esperada para un flujo totalmente desarrollado en la longitud  $L$  del capilar.

En la referencia (19) se plantean 5 razones por la cual la caída de presión no corresponde al  $\Delta P$  real. De éstas solo una se considera que tenga un efecto significativo, que es cuando el fluido se acerca a la entrada del capilar y se experimenta un cambio en la distribución de las velocidades.

El equipo INSTRON posee un software con el que se puede realizar pruebas de compresión y se genera la gráfica que se muestra en la figura 5.4-3



Como se observa la carga aplicada tiene un comportamiento lineal con respecto al desplazamiento a partir del punto b al punto c

Fig 5.-3

Del punto a al punto b el flujo del polímero se estabiliza, del punto c al punto d el material se agota por lo que el émbolo se encuentra cerca de la entrada del capilar.

La captura de datos se lleva a cabo cuando el desplazamiento se encuentra entre los puntos b y c y estos pueden ser identificados gracias a que el equipo cuenta con un medidor de desplazamiento en el panel principal.

## 5.5 EQUIPO DE PROCESO Y MATERIALES

### Mezcladora Haake Rhecord 254

El equipo tiene una capacidad de 30 gr. para sistemas de torque moderado, es un mezclador rotativo alto cortante tipo Bamburi. La operación del equipo siempre maneja 32 R.P.M. .

### EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO

Haake Rheomex TW - 100. Es un extrusor cónico de doble husillo, contra rotatorio de intermezclado parcial.

Especificaciones:

Dimensiones : (l x a x h) 737 x 254 x 406 mm	Requerimiento : aire de enfriamiento 50 / 60 psi
husillo : longitud 331 mm Df 19.7 mm Dr 31.1 mm Acero electrolizado 4140	ESPECIFICACIONES FUNCIONALES
Barril : Df 20 mm Dr 31.7 mm Da 34.9 mm	Voltaje 220 VAC
Temperatura : Calentamiento eléctrico	Potencia por zona : 800 W
Control : Limite 500 ° C por zona	Potencial Total : 2400 W
Numero de zonas : 3	Termopares:
bandas de calentamiento: 3	Intervalo 0 ° C a 500 ° C

El equipo está controlado por computadora y cuenta con un software que permite capturar datos de torque, temperatura y presión. Con el software se puede establecer un perfil de proceso fijando condiciones de temperatura, aire de enfriamiento por cada zona y en la boquilla así como las revoluciones del husillo.

#### MATERIALES :

PP	Polipropileno	Pro - fax Himont
EVA	Etilen vinilacetato	elf Atochem
PS- AM	Poliestireno funcionalizado con anhidro maleico 25 % peso	Monsanto
PA-6	Poliamida-6, nylon - 6	Celanese
CH <sub>3</sub> OH	Metanol	Merck
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Etanol	Merck
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	Octanol	Merck
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	THF	Mallinckrodt
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benceno	J.T. Baker
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hexano	J.T. Baker
Na	Sodio Metálico	

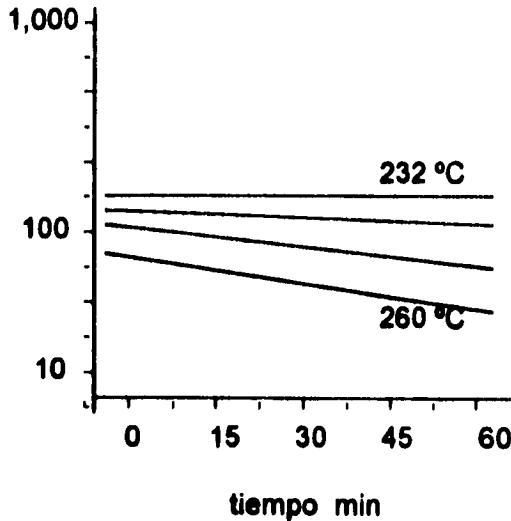
#### 5.6 PARÁMETROS DE EXTRUSIÓN PARA POLIAMIDA- 6

Las poliamidas termoplásticas son de gran interés para el proceso de extrusión ya que el material tiene una excelente combinación de propiedades mecánicas y térmicas.

##### PROPIEDADES DE PA - 6

Punto de fusión °C	225
Densidad	1140
Velocidad de cristalización	
a 200 °C	0.2
a 230 °C	0.0
Índice de fluidez	12
Viscosidad relativa	245

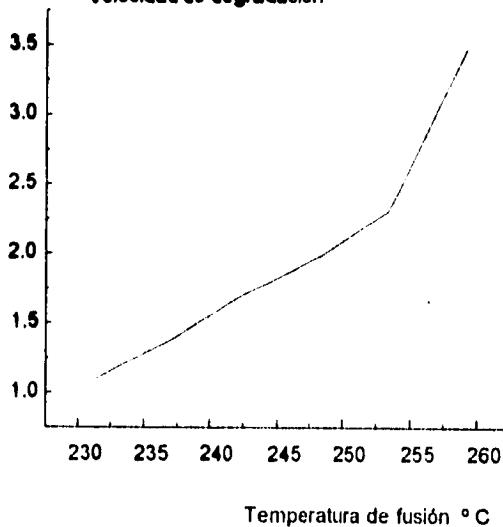
Las poliamidas en muchas ocasiones son extruidas a condiciones excesivas de temperatura dañando propiedades del polímero y elevando los costos de operación. En la grafica se muestra el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de fusión



de PA-6 medidas a una temperatura de 231 °C a 250 °C. Es importante notar que la velocidad de degradación de PA-6 es insignificante a 232 °C al tiempo de 60 minutos. La velocidad de degradación se acelera rápidamente con la temperatura, especialmente al aumentar el tiempo de residencia. La poliamida es un material higroscópico, esto ocasiona degradación oxidativa en el peso molecular creando inestabilidad en

la fusión a elevadas temperaturas y largos tiempos de residencia. Este problema técnico crítico, genera un exceso de rechazos en la extrusión de plásticos.

Velocidad de degradación



La gráfica presenta<sup>(7)</sup> la velocidad de degradación ante la temperatura para PA-6.

La rapidez de degradación de PA-6 se incrementa de 1 a 2.3 y el cambio de pendiente de la línea se lleva a cabo en 254 °C indicando una severa velocidad de

degradación posterior a este punto. Procesando el material arriba de 254 °C es alta la probabilidad de que existan problemas de desechos y rechazos en la extrusión.

Una temperatura de proceso ideal para PA-6 es de 232 °C .

La tabla muestra parámetros críticos de extrusión,<sup>(7)</sup> incluyendo el perfil de temperatura del barril, el perfil de temperatura de extrusión y la guía en general de humedad y el diseño del tornillo para PA-6 para llevar a cabo la extrusión.

<b>PARÁMETROS DE EXTRUSIÓN</b>		<b>PA-6</b>
<b>Contenido de Humedad requerido %peso</b>		0.075
<b>Perfil de Extrusión</b>		° C
<b>Zona 1</b>		250
<b>Zona 2</b>		240
<b>Zona 3</b>		240
<b>Zona 4</b>		240
<b>Zona 5</b>		235
<b>Temperatura en la boquilla</b>		230
<b>Temperatura ideal de fusión</b>		232
<b>Intervalo optimo de temperatura de fusión</b>		232 a 248
<b>Diseño del husillo</b>		
<b>Relación de compresión</b>		2.5 : 1
<b>Tipo de husillo</b>		Barrier

La importancia de manejar el perfil de extrusión adecuado es un requerimiento esencial para la tolerancia y control del proceso de extrusión.

## 5.7 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 5.8 CARACTERIZACIÓN DEL EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO

El equipo fue desarmado y se tomaron las dimensiones del ancho de la fileta  $W$ , ángulo de la fileta  $\theta$ , altura de la fileta  $B$  así como las dimensiones de la boquilla.

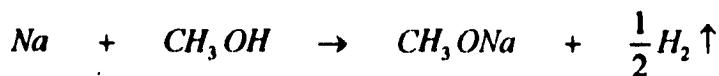
Para la caracterización de la salida del extrusor se utilizó polipropileno, se registra el valor del gasto volumétrico a cada valor de R.P.M. de 5 a 35 con incrementos de 5. Se genera la gráfica de  $Q_{vol}$  vs R.P.M.

Se realizan dos corridas, la primera se lleva a cabo a una temperatura de 200 °C a cabeza abierta y la segunda a una temperatura de 220 °C con boquilla. Las ecuaciones del capítulo 3 se pueden probar con datos experimentales.

### 5.9 HIDROXILACIÓN DEL COPOLÍMERO EVA

#### 5.9.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

La hidrólisis del copolímero EVA es una reacción catalítica y la elaboración del catalizador se basa en la siguiente reacción.



#### MÉTODO

Se limpia el sodio metálico de óxidos mediante hexano

El sodio limpio se disuelve en metanol \*

Transcurridos 30 min se pone a secar la solución a una temperatura de 40 °C en un rotavapor en condiciones de vacío.

---

\* Se utiliza un exceso de metanol

### 5.9.2 HIDROXILACIÓN PROCESO POR LOTES

En el proceso discontinuo se utilizo la cámara de mezclado. La reacción se llevó a cabo en una relación equimolar de alcohol con los grupos vinil acetato del copolímero. Se usó metóxido de sodio en una relación de 2.4 % en peso . El tiempo y temperatura de reacción se presentan en la siguiente tabla :

MEZCLA	METANOL Temp 61 °C t ( min )	ETANOL Temp 180 °C t ( min )	OCTANOL Temp 180 °C t ( min )
I	1	1	1
II	2	2	2
III	4	4	4
IV	6	6	6
V	10	8	8

De las mezclas anteriores se obtuvieron películas para análisis de TGA e IR por disolución en una mezcla 50/50 de THF y benceno a 60 ° C con agitación. La evaporación de solventes de la mezcla se realizó en estufa a 60 ° C durante 4 horas.

### 5.9.3 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE CONVERSIÓN

La determinación se llevó a cabo mediante un análisis de TGA , el cual permite determinar la cantidad del grupo Vinil acetato en el copolímero. Al aplicar incrementos en temperatura, dicho grupo se desprende en forma de ácido acético. Esta pérdida en peso es registrada y con la relación de pesos moleculares obtenemos el porcentaje en peso del Vinil acetato.

A las muestras que van a ser procesadas en el extrusor para la conversión del copolímero Vinil acetato en el correspondiente polivinilalcohol se les aplicó la siguiente expresión .

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

donde  $C_0$  representa la concentración inicial del grupo Vinil Acetato,  $C$  la concentración después que se ha llevado a cabo la reacción y  $X$  el grado de conversión.

Se trazarán los valores de tiempo vs conversión y de acuerdo con la ecuación 4.4-7 serán evaluadas las constantes de rapidez  $k_1$  y  $k_2$  así como la  $K$  de equilibrio con la ayuda del paquete Scientific and Technical Graphics in Window Versión 3.0

#### 5.9.4 HIDROXILACIÓN PROCESO CONTINUO

Se utilizó un extrusor de doble husillo de intermezclado, contra-rotatorio para la extrusión de EVA. La composición de los reactivos en por ciento de copolímero se presenta en la siguiente tabla.

MUESTRA	EVA gr	OCTANOL pcr	MeONa pcr
1	250	45.42	2.50
2	250	42.32	2.68
3	250	21.16	2.48

La extrusión se llevo a cabo a 32 R.P.M. y a una temperatura de 180 °C .

Para establecer los límites de MeONa y que se lleve a cabo la máxima conversión con un mínimo de MeONa, se prepararon las siguientes mezclas reactivas con las mismas condiciones de proceso a las anteriores.

MUESTRA	EVA gr.	OCTANOL pcr	MeONa pcr
I	250	33.33	2.50
II	250	33.33	2.00
III	250	33.33	1.85
IV	250	33.33	1.60

Para observar el comportamiento del terpolímero ante una segunda extrusión, se prepararon las siguientes mezclas reactivas.

MUESTRA	EVA gr	OCTANOL pcr	MeONa pcr
EVOH-1	250	33.13	2.5
EVOH-2	250	26.60	1.5

La primera extrusión se llevó a cabo a 180°C y 32 R.P.M., la muestra EVOH-2 se proceso a 35 R.P.M. esta última mezcla fue orientada para obtener una conversión del 15 % .

Las muestras EVOH marcadas como 1 y 2 fueron extruidas por segunda vez y procesadas a 32 R.P.M. y a una temperatura de 180 ° C .

Debido a la toxicidad del octanol y la dificultad al procesarlo la producción de EVOH se modifica utilizando un alcohol que satisfaga las necesidades de conversión y estabilidad a las condiciones de procesamiento. La extrusión reactiva vía etanol se lleva a cabo con las mismas condiciones de proceso y cantidades de reactivos excepto en el alcohol en donde solo se utiliza la cantidad necesaria para obtener un 50% de conversión si la reacción fuese completa. De esta manera se produce EVOH para obtener los siguientes grados de conversión.

MUESTRA	1	2	3	4	5	6
% X	40	35	30	20	15	5

De las mezclas anteriores se obtuvieron muestras libres de impurezas para el análisis de TGA mediante disolución en una mezcla 50/50 de THF y benceno a 90 °C • con agitación. La evaporación de la mezcla de solventes se realizó en

---

• Mezcla inflamable

una parrilla. Cuando está perfectamente disuelto el terpolímero se precipita en metanol. Las cantidades que se manejan son del orden de 1/2 gramo. Se realizan pruebas de TMA y DCS a películas obtenidas directamente del proceso de extrusión las cuales no tienen tratamiento de purificación y serán evaluadas las propiedades mecánicas en función del grado de conversión.

### 5.10 DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD

Para determinar la viscosidad se utilizó la técnica de reometría capilar en el equipo INSTRON.

En el proceso de extrusión se utilizan valores de rapidez de corte del orden de  $0^1$  a  $0^3 \text{ s}^{-1}$ . De la ecuación de Poiseuille ec 2.2-9 en función de rapidez de corte determinamos la velocidad del cabezal.

Los valores se presentan en la siguiente tabla:

CAPILAR	I	II	III	IV	V	Prueba
1	8.6	17.2	68.8	120.4	172.2	Vel cabezal mm / min
	50.18	100.36	401.46	702.55	1004.82	Rapidez de corte $\gamma \text{ s}^{-1}$
2	8.4	17	68.4	119.8	171	Vel cabezal mm / min
	49.30	99.79	401.46	703.25	1003.80	Rapidez de corte $\gamma \text{ s}^{-1}$
3	8.4	17	68.4	119.8	171.2	Vel cabezal mm / min
	96.16	194.61	783.05	1371.48	1959.91	Rapidez de corte $\gamma \text{ s}^{-1}$

La fuerza que se requiere para generar el flujo tiene un valor promedio de 500 kg. La celda tiene una capacidad de 10 toneladas y fué modificada con un control de escala.

### MÉTODO

- Se fija la temperatura de proceso del barril.
- Se empaca el barril con el polímero
- Se espera a que se establezca la temperatura del polímero y alcance la temperatura del barril, el tiempo promedio para que se de el equilibrio térmico es de 1 min dado que la cantidad de material no rebasa los 15 gr.
- Se pone en movimiento el cabezal a cada valor de la rapidez de corte especificado en la tabla y se dejó que establezca el valor  $\vec{F}$  registrado por la celda .
- Se registran los valores de  $\vec{F}$  y  $\gamma$ , repitiendo la prueba para cada uno de los capilares y para cada una de las muestras.

#### 5.10.1 MANEJO DE DATOS

De la ecuación de Poiseuille ( ec 2.2-9 ) tenemos que :

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{L \cdot 2} \quad \text{y} \quad \gamma = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

El  $\Delta P$  se obtiene a partir de la fuerza registrada por el equipo y el gasto Q se determina de la geometría del émbolo y de la velocidad de desplazamiento del cabezal . El gasto en el barril  $Q_b$  es el mismo que el gasto del capilar  $Q_c$  dado que se maneja un fluido incompresible a una temperatura constante.

Se obtienen los logaritmos del esfuerzo cortante y de la rapidez de corte. Se trazan las curvas de  $\log \tau_w$  contra  $\log \gamma_{ap}$ , se aplica una regresión lineal y se obtiene la pendiente, la cual representa el exponente B y modificamos la rapidez de corte aparente para obtener  $\gamma_w$ , la rapidez de corte nominal.

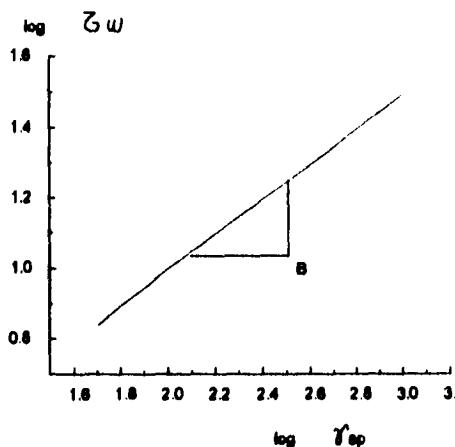


Fig. 5.10.1.1

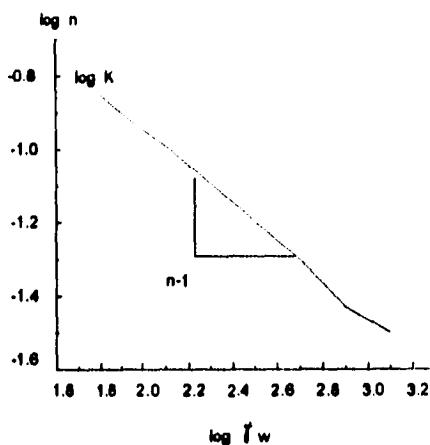


Fig. 5.10.1.2

finalmente se gráfica  $\log \eta$  vs  $\log \dot{\gamma}_w$  donde la pendiente  $m = 1-n$  y la ordenada al origen es el factor de consistencia  $\log K$

### 5.11 SISTEMA TERNARIO PA-6 / PS-AM / EVOH

Para determinar una zona de miscibilidad en el sistema ternario se realizaron cuatro mezclas reactivas, utilizando el EVOH marcado como muestra 1. La composición de las mezclas se muestra en la siguiente tabla.

MUESTRA	EVOH % peso	PS-MA % peso	PA-6 % peso
<b>A</b>	10.00	10.00	80.00
<b>B</b>	10.00	45.00	45.00
<b>C</b>	45.00	10.00	45.00
<b>D</b>	33.33	33.33	33.33

Las muestras reactivas A,B,C y D fueron extruidas a una temperatura de 220 °C y 32 R.P.M. se obtuvieron películas a las cuales se les realizó un análisis de DSC.

Habiendo identificado un sector de miscibilidad para el sistema ternario, se realizaron mezclas en las que se varía la cantidad del grupo vinil alcohol. Se fija la

cantidad de PA-6 y de PS-AM con 70 y 10 % en peso respectivamente, el 20 % restante se utiliza para el terpolimero. La conversión y composición se muestran en la siguiente tabla. La extrusión se realizó a 220 °C y 32 R.P.M. .

MUESTRA	Vinil Acetato % peso	Vinil Alcohol % peso	CONVERSIÓN % X
I	14.510	5.49	42.52
II	16.350	3.65	28.26
III	18.165	1.835	14.21
IV	20.00	0.00	0.00

Una segunda extrusión se lleva a cabo con EVOH muestra 2. Se realizó la mezcla reactiva con las mismas condiciones de procesamiento que la muestra III. Enseguida se muestra la tabla de composición de la mezcla reactiva.

MUESTRA	PA-6 % peso	PS-MA % peso	EVOH % peso
III p	70	10	20

Las mezclas del sistema ternario serán reproducidas utilizando EVOH vía etanol. Las condiciones de proceso se modifican solo en temperatura teniendo un incremento de 30 °C. Se realizaron películas de ambos sistemas y se evaluaron en propiedades mecánicas. Para los sistemas binarios PS-MA / EVOH y PA-6 / EVOH se utilizó EVOH de la muestra 2 y la temperatura de extrusión fue de 240 °C para el primer sistema y de 250 °C para el segundo. La composición es la siguiente.

### 5.12 SISTEMA PS-MA / EVOH

MUESTRA	PS-MA % peso	EVOH % peso
EP-1	30	70
EP-2	40	60
EP-3	70	30

Del sistema PS-MA / EVOH la muestra EP-2 será procesada a 3 diferentes tiempos de residencia.

MUESTRA	PS-MA % peso	EVOH % peso	R.P.M.
EP-21	40	60	35
EP-22	40	60	25
EP-23	40	60	20

### **5.13 SISTEMA PA-6/ EVOH**

MUESTRA	PA-6 % peso	EVOH % peso
APP-1	30	70
APP-2	50	50
APP-3	80	20

Las películas se obtienen directamente del proceso de extrusión y ambos sistemas son evaluados de acuerdo a sus propiedades mecánicas. Se realiza un análisis de DSC al primer sistema, TGA y DSC al segundo.

## **CAPITULO VI**

### **6.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**En este capítulo se reportan y analizan los resultados del estudio del procesamiento reactivo. La presentación está dividida en tres partes básicas.**

**La primera se refiere al equipo, en donde se presenta la geometría del husillo y cómo la materia tiene un tratamiento diferente de acuerdo a la zona del mismo. Se especifica la geometría de la boquilla y se presenta un modelo alternativo para determinar condiciones de proceso cuando no se tiene información de las propiedades del material a procesar.**

**La segunda parte comprende todo lo relacionado con la producción del terpolímero: cómo se determina el grado de conversión, el tratamiento cinético del proceso por lotes y condiciones de proceso para el sistema continuo.**

**Se presentan valores de viscosidad aparente del terpolímero a diferentes grados de conversión mediante la técnica de reometría capilar.**

**La tercera parte presenta el estudio del sistema ternario PA-6/ PS-MA / EVOH.**

**En el sistema ternario se presentan cuatro mezclas reactivas. En una de ellas se presenta miscibilidad y se varía la composición del terpolímero incrementando el grupo vinil alcohol. Se presenta la reactividad del sistema vía etanol comparándola con el sistema vía octanol.**

**Finalmente se presenta información de dos sistemas miscibles PA-6 / PS-MA y PA-6 /EVOH. Este último registró cambios importantes en su procesamiento.**

**Se reportan parámetros mecánicos en sistemas seleccionados.**

## 6.2 CARACTERIZACIÓN DEL EXTRUSOR

### 6.2.1 GEOMETRÍA DEL HUSILLO Y BOQUILLA

La geometría que presentan los husillos no es simple; son husillos cónicos y se pueden identificar seis secciones, de acuerdo a la fig. 6.2.1. A partir de la zona 5 se encuentran separadas por un claro. La longitud total del husillo es de 13.65 pulgadas.

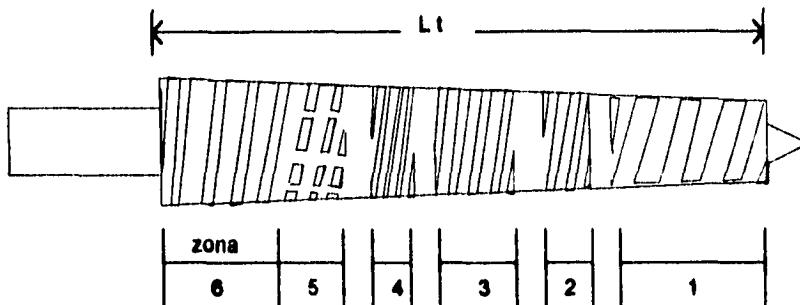


fig. 6.2.1

	Zona 6	Zona 5	Zona 4	Zona 3	Zona 2	Zona 1
W / B	2.34	2.17	1.71	1.80	2.05	2.17
$\theta$	19.3	19.3	23.4	24.9	25.9	22.9
e	.113	.112	.145	.105	.147	.185
f %Vol	100	102	123	132	106	104

Consideremos que la zona de alimentación tiene una capacidad de 100 unidades de volumen determinados por la geometría del husillo. Podemos entonces representar las siguientes zonas en función de la capacidad inicial.

La zona 5 incrementa la capacidad en volumen y la fileta no es continua, debido a que el material inicia su fundido y su densidad disminuye. Entre la zona 4 y 5 existe un claro donde no hay filetas lo que permite disminuir la presión e incorporar al material.

En la zona 4 observamos que el ángulo se incrementa permitiendo una mayor capacidad de desplazamiento de material y es por ello que las filetas incrementan su espesor  $e$ , dado que se genera un incremento en presión. Al final de la zona encontramos un claro.

La zona 3 incrementa la capacidad volumétrica de manera considerable y no así el ángulo de las filetas. En esta zona se tiene una válvula que permite el venteo si se requiere eliminar volátiles o gases generados por el proceso. Se observa que las filetas tienen un espesor mínimo ya que la presión es mínima en esta zona.

La zona 2 tiene un incremento en ángulo pero un decremento considerable en la capacidad volumétrica, con ello se busca incrementar la presión y alimentar de manera homogénea la última zona.

La zona 1 maneja la presión más alta en la trayectoria del material a través del husillo. La capacidad geométrica disminuye respecto a la zona anterior y las filetas tienen el espesor máximo del husillo.

Como se puede observar para manipular la trayectoria de la materia a través del husillo se maneja una estricta relación entre la cavidad creada por el canal  $W/B$  y el ángulo de la fileta  $\theta$ .

La salida del extrusor se encuentra regulada por la boquilla que se encarga de mantener la presión axial, la boquilla permite laminar al polímero fundido.

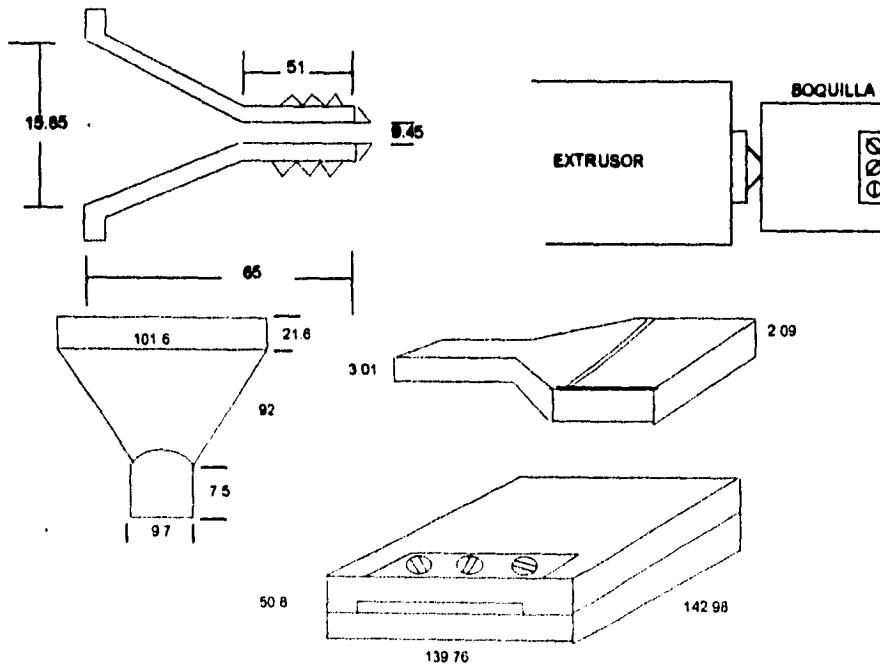


fig. 6.2.2

### 6.3 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROCESO

Uno de los problemas para procesar los materiales son las condiciones de proceso y básicamente son dos las variables importantes: temperatura y tiempo de residencia. La primera depende del material y la última está definida por las revoluciones del extrusor.

**NO obstante**, la obtención de materiales homogéneos presenta una gran dificultad. Por ejemplo para producir las películas con las cuales se lleva a cabo la evaluación de propiedades mecánicas se requiere que sean homogéneas, un determinado espesor y que éstas no presenten burbujas o zonas con esfuerzos residuales. Para ello se requiere de un perfil específico de temperatura a lo largo del equipo, una presión fija de aire de enfriamiento y el control de las revoluciones del equipo para que se genere el gasto deseado a través de la boquilla.

El perfil de temperatura para estos materiales en ocasiones se encuentra en la literatura y lo que queda por hacer es variar las R.P.M. del equipo hasta encontrar las condiciones que permitan obtener las especificaciones del material.

Lo anterior ocurre para materiales que se encuentran en el mercado y aun así las dificultades son enormes. En el proceso de EXTRUSIÓN REACTIVA se produce un material que cambia sus propiedades fisicomecánicas y térmicas al momento de llevarse a cabo la extrusión, entre ellas la viscosidad que es función directa de la temperatura y la rapidez de corte.

La pregunta es cómo encontrar las condiciones de un material que no está caracterizado.

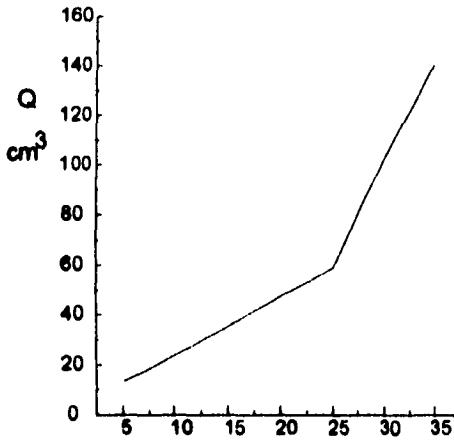
Un modelo de la salida del extrusor requiere de parámetros experimentales como la caída de presión  $\Delta P$  y la viscosidad del material ( **ver apéndice** ).

Al trabajar con extrusión reactiva no se cuenta con la viscosidad ( $\mu$ ). En el proceso de hidroxilación ésta cambia respecto a su posición en el extrusor.

Para ello se presenta un método sencillo que se generó para el extrusor de doble husillo y de esta manera se pudo obtener condiciones de proceso aproximadas.

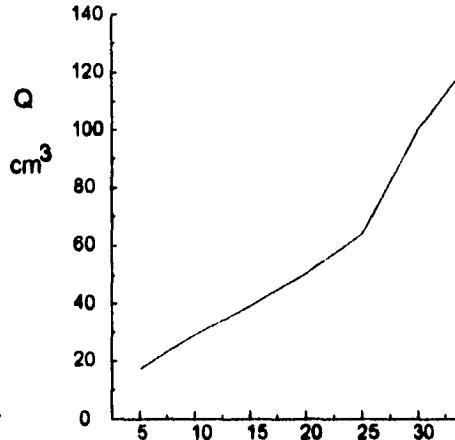
La salida del extrusor a diferentes condiciones de proceso queda representada en las siguientes dos gráficas. El material extruido es polipropileno

sin boquilla



\* Temp 200 °C R.P.M.

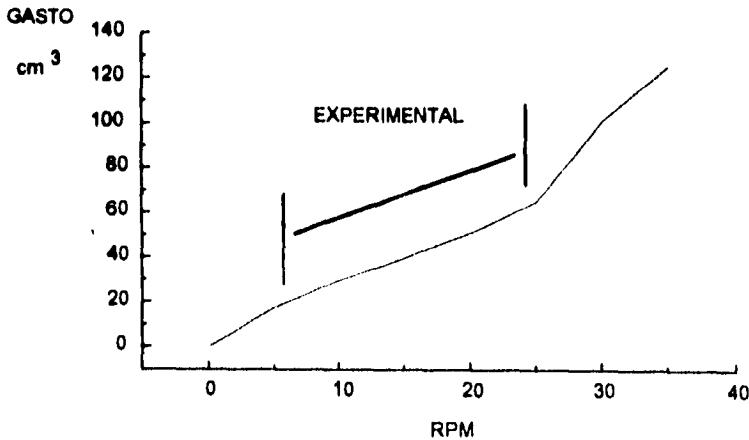
con boquilla



\* Temp 220 °C R.P.M.

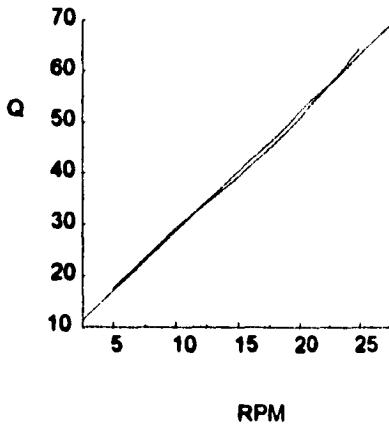
Graf. 6.2.3 Salida del extrusor. Datos experimentales de polipropileno

Como podemos observar en ambas gráficas existe un comportamiento lineal abajo de 25 R.P.M.



Graf. 6.2.4 Zona de comportamiento lineal en la extrusión polipropileno

La gráfica 6.2.5 corresponde a la extrusión de polipropileno a una T = 200 °C y se puede observar un comportamiento lineal en el intervalo de 5 a 25 R.P.M.



Los parámetros de la recta son:

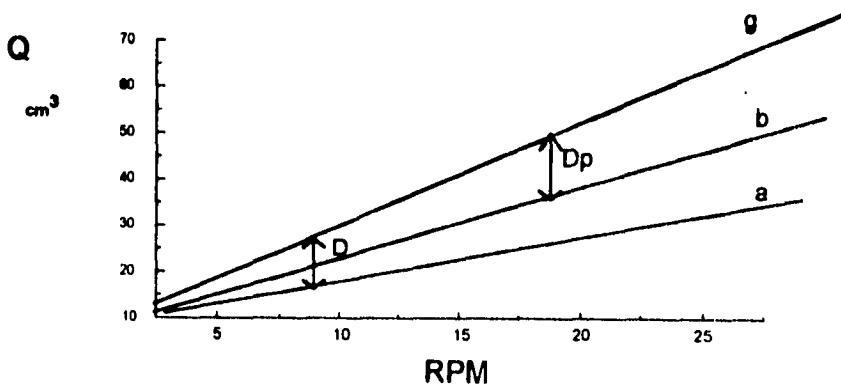
$$y = mx + b$$

	<b>DS</b>
$m = 3.304$	0.0701
$b = 5.68$	1.1628
$R = 0.9986$	

Graf. 6.2.5

La amplitud de este intervalo en R.P.M. depende de la temperatura de proceso. El comportamiento lineal lo podemos determinar con la evaluación del gasto generado por la geometría (  $Q_c$  ) menos la pérdida de gasto ocasionado por el efecto de calandreo (  $Q_{cl}$  ) a una determinada temperatura de un material sin considerar las pérdidas de gasto ocasionadas por otros efectos.

### 6.3.1 DETERMINACIÓN DE REVOLUCIONES DE PROCESO



La recta **g** es el gasto generado por la geometría del equipo y solo es función de las revoluciones. La recta **a** corresponde a la pérdida de gasto por calandreo del material de referencia, y solo es función de la viscosidad y R.P.M. a una temperatura **T**. La recta **b** corresponde a la pérdida de gasto por calandreo de un material **x** o del mismo material a una temperatura diferente.

Se determina un punto experimental que corresponda al gasto de pérdida de calandreo ( $Q_{cl}$ ) del material **x** y se genera la recta **b** que tiene una pendiente específica para una temperatura dada. El segmento **D** corresponde al gasto de salida en la boquilla, en el cual se obtiene una película uniforme del material de referencia a una R.P.M. dadas. Se busca un segmento **D<sub>p</sub>** de igual magnitud al segmento **D** entre las rectas **b** y **g**, la localización este corresponde a las R.P.M. donde se obtiene una película uniforme para el material **x**.

Otros parámetros que se tienen que evaluar son el número de Reynolds y la rapidez de corte en la boquilla.

#### MÉTODO :

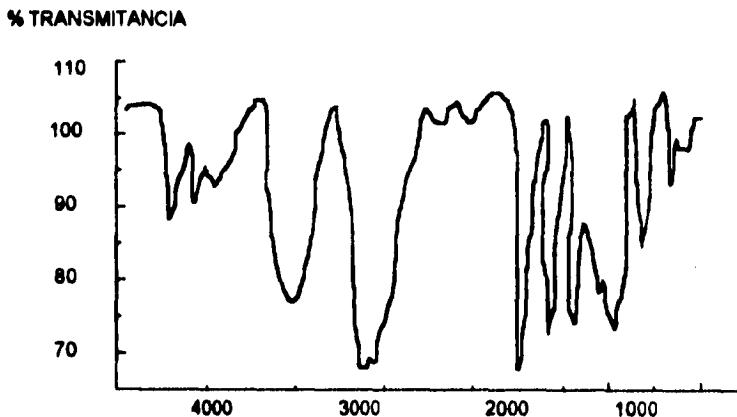
Se requiere una recta de pérdida por calandreo de referencia de un material con el cual se hallan realizado películas en el equipo.

- Se lleva a cabo el proceso de extrusión del material que no ha sido caracterizado en una pequeña cantidad a una **T** y R.P.M. fijas.
- Se evalúan los parámetros de la recta de pérdidas por calandreo.
- Se extrapola la recta hasta que el segmento  $D \cong D_p$  y se modifica la escala de R.P.M. de acuerdo al cambio de pendiente.

## 6.4 HIDROXILACIÓN DEL COPOLÍMERO EVA

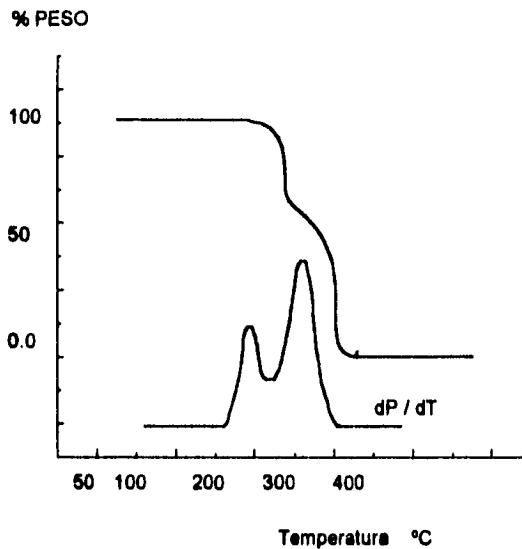
### 6.4.1 GRADO DE CONVERSIÓN

**Análisis por IR.-** Las mezclas reactivas presentan el pico de absorción característico de grupos OH a  $3461\text{ s}^{-1}$ , lo que indica que la reacción se ha llevado a cabo. Sin embargo, esta técnica no es cuantitativa.



Graf. 6.4.1.1 Análisis de espectroscopia de infrarrojo ( IR )  
Absorción de grupos OH a  $3600\text{ cm}^{-1}$

**Análisis por TGA.-** A las muestras de EVOH se les realizó análisis termogravimétrico. Como se muestra en la gráfica la primera pérdida de peso corresponde al grupo vinil acetato. La cantidad en % en peso se presenta en la tabla .



**Graf. 6.4.1.2 Análisis termogravimétrico TGA**  
La primera pérdida de peso corresponde a ácido acético

MUESTRA	PERDIDA % PESO	grupo VA % PESO
EVA	22.17	31.77

El valor de 31.77 es la base para determinar el grado de conversión de acuerdo a la expresión  $x = \frac{31.77 - C}{31.77}$ . Las muestras deben tener aproximadamente el mismo peso para que se lleve a cabo el análisis y sea cualitativo.

### 6.4.2 HIDROXILACIÓN PROCESO POR LOTES

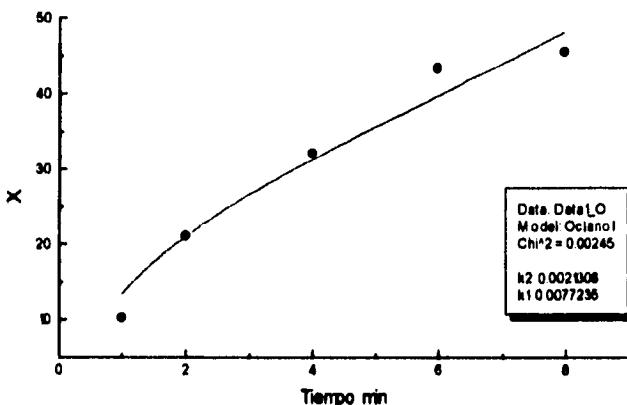
En el proceso discontinuo se utilizo la cámara de mezclado. La reacción se llevó a cabo en una relación equimolar de alcohol con los grupos vinil acetato del copolímero. Se usó metóxido de sodio en una relación de 2.4 % en peso. La tabla 6.4-1 muestra el grado de conversión. Los resultados vía metanol no se presentan dado que no fueron significativos. El problema que se presenta en este sistema reactivo es la baja temperatura de ebullición del alcohol.

Tabla 6.4-1

MEZCLA	METANOL Temp 61 °C % X	ETANOL Temp 180 °C % X	OCTANOL Temp 180 °C % X
I	---	7.50	10.30
II	---	17.00	21.15
III	---	24.00	32.10
IV	---	29.00	43.20
V	---	33.30	45.32

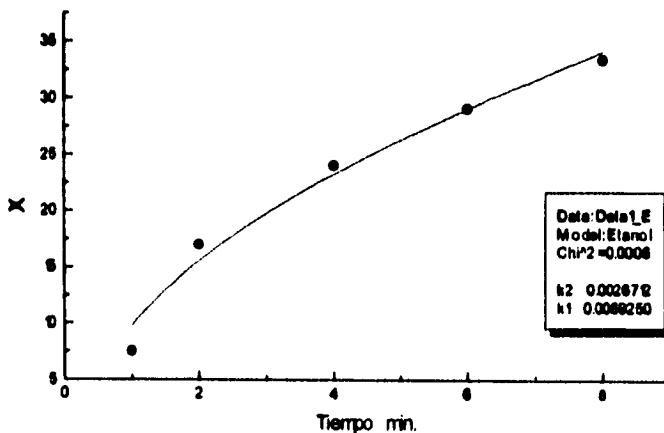
Los datos experimentales de conversión son graficados y mediante la ec 4.3-6 los valores experimentales son ajustados en orden y apropiadamente calculados con la ayuda del paquete Scientific and Technical Graphics in Window Versión 3.0 para evaluar las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  así como la K de equilibrio.

**Sistema EVOH via Octanol  
Conversión vs tiempo**



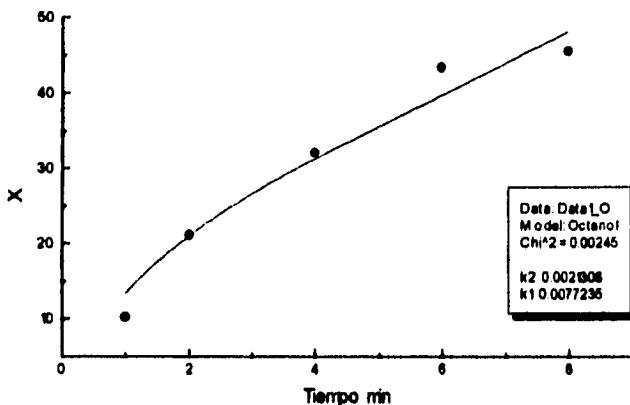
Graf. 6.4-2 terpolimero via octanol Temp 180°C • Experimental --- Teórica

**Sistema EVOH via Etanol  
Conversión vs tiempo**



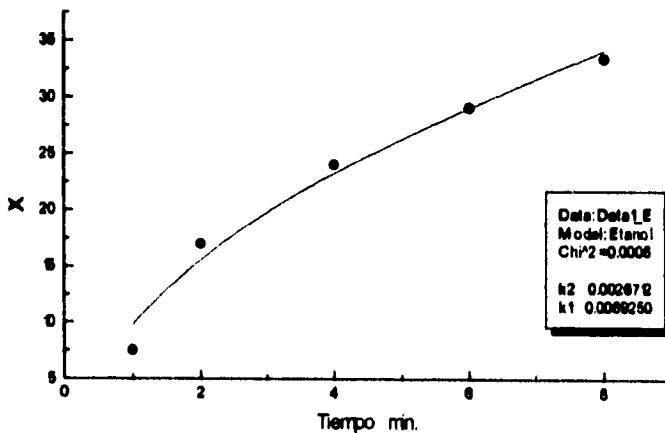
Graf. 6.4-2 terpolimero via etanol Temp 180°C • Experimental --- Teórica

**Sistema EVOH via Octanol  
Conversión vs tiempo**



Graf. 6.4-2 terpolímero vía octanol Temp 180°C • Experimental --- Teórica

**Sistema EVOH via Etanol  
Conversión vs tiempo**



Graf. 6.4-2 terpolímero vía etanol Temp 180°C • Experimental --- Teórica

Los resultados de las constantes cinéticas para ambos sistemas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 6.4-2

MUESTRA	Temperatura	$k_1 \times 10^2$ $l^*mol^{-1}min^{-1}$	$k_2 \times 10^2$ $l^*mol^{-1}min^{-1}$	K
Octanol	180 °C	7.72	2.13	3.62
Etanol	180 °C	6.92	2.67	2.59

Utilizando la ec 4.3-3 para la reacción reversible en estado de equilibrio y considerando  $[a] = [b]$  con el valor de K se puede tener una aproximación en el valor de  $X_e$ .

$$3.62 = \frac{X_e^2}{(1 - X_e)^2} \quad \text{y} \quad 2.59 = \frac{X_e^2}{(1 - X_e)^2}$$

El sistema vía octanol tiene un valor de  $X_e = 0.65$  y para el sistema vía etanol  $X_e = 0.61$  esta es la conversión máxima al equilibrio.

#### 6.4.3 HIDROXILACIÓN PROCESO CONTINUO PROCESO VÍA OCTANOL

Se utilizó un extrusor de doble husillo de intermezclado, contra rotatorio para la producción de EVOH. Los resultados de conversión se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 6.4-3

MUESTRA	EVA gr	OCTANOL pgr	MeONa pgr	CONVERSIÓN % X
1	250	45.42	2.50	54
2	250	42.32	2.68	54
3	250	21.16	2.48	44

La relación molar de los grupos vinil acetato del copolímero: Octanol para la primera muestra es de 1:1, de 1:0.9 para la segunda y de 1:0.46 para la tercera. De esta manera se observa que la cantidad de alcohol es determinante en el avance de la reacción dado que las condiciones de proceso son las mismas para las 3 muestras.

Otro aspecto importante es el efecto del catalizador. Para ello, se muestran los resultados de la tabla 5.9.4-2 donde se establecen los límites de MeONa para que se lleve a cabo la máxima conversión con un mínimo de MeONa dentro de las condiciones de extrusión.

Tabla 6.4-4

MUESTRA	EVA gr.	OCTANOL pgr	MeONa pgr	Conversión % X
I	250	33.33	2.50	42.53
II	250	33.33	2.00	42.53
III	250	33.33	1.85	42.10
IV	250	33.33	1.60	37.00

El grado de conversión se mantiene aproximadamente constante dentro del intervalo de 1.85 a 2.5 pgr de catalizador. Un exceso incrementa el costo de producción y por debajo del intervalo, la conversión se ve afectada.

Dado que el fin de la producción de EVOH es utilizarlo como compatibilizante es importante observar como se modifica si es extruido por segunda vez.

Las muestra EVOH marcadas como 1 y 2 para su segunda extrusión tiene las mismas condiciones de proceso, temperatura de 180 °C y 32 R.P.M. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 6.4-5

Muestra	1er Extrusión % X	Td °C	2a Extrusión % X	Td °C
EVOH-1	42.52	298.23	54.38	310.56
EVOH-2	14.82	288.73	24.70	306.05

El análisis de TGA permite observar como hay un incremento en la conversión alrededor del 10 por ciento y un incremento considerable en la temperatura de degradación. Esta ultima característica le permite al EVOH ser un buen material compatibilizante.

#### 6.4.4 PROCESO VÍA ETANOL.

El determinar las constantes cinéticas para la reacción en el proceso por lotes es de gran ayuda para el proceso continuo. En la tabla siguiente se muestran los valores de conversión obtenidos.

Tabla 6.4-6

MUESTRA	1	2	3	4	5	6
% X	42.5	35	30	22	14.4	7.2

Las muestras de EVOH vía etanol fueron purificadas y se les realizó un análisis de TGA. El análisis de TMA se realizó con películas obtenidas directamente del proceso de extrusión.

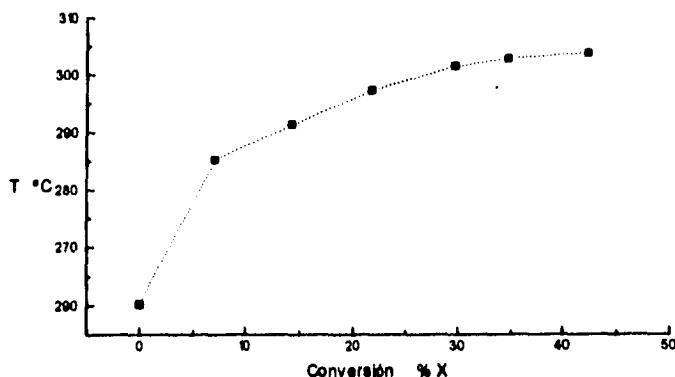
Tabla 6.4-7

Muestra	Conversión % X	$\Delta H$ fusión J/g	$T_F$ °C	$T_g$ °C
7	0.0	36.85	75.10	74.22
6	7.2	28.44	81.49	72.84
5	14.4	38.44	75.50	74.55
4	22.0	30.69	77.00	72.28
3	30.0	40.73	75.51	75.31
2	35.0	34.84	77.58	74.47
1	42.5	36.25	80.17	75.26

Los resultados no muestran alguna tendencia al incrementarse la conversión. Sin embargo, existe una diferencia mínima entre el valor de  $T_g$  y  $T_f$  a una conversión de 15 y 30 por ciento.

Donde sí se observa una tendencia es en la temperatura de degradación. Esta se muestra en la siguiente gráfica.

TEMPERATURA DE DEGRADACIÓN vs CONVERSIÓN



Graf. 6.4-8 Terpolimero EVOH vía etanol

6.4.5 PROPIEDADES MECÁNICAS.

	<b>PRUEBAS MECÁNICAS TENSIÓN</b>	Hoja : _____ Fecha : _____
	Operador : Adrián Palma Pardini Identificación de la muestra: EVOH Tipo de Interface : Data System Adapter	Instituto de Investigaciones en Materiales Circuito Exterior , C. U.

Parámetros de prueba de la Máquina

Velocidad de muestra : 18.21 pts/s  
 Velocidad de Cabezal : 100.0 mm/min  
 Escala total de carga : 50.0 Kg

Tipo de Muestra : ASTM

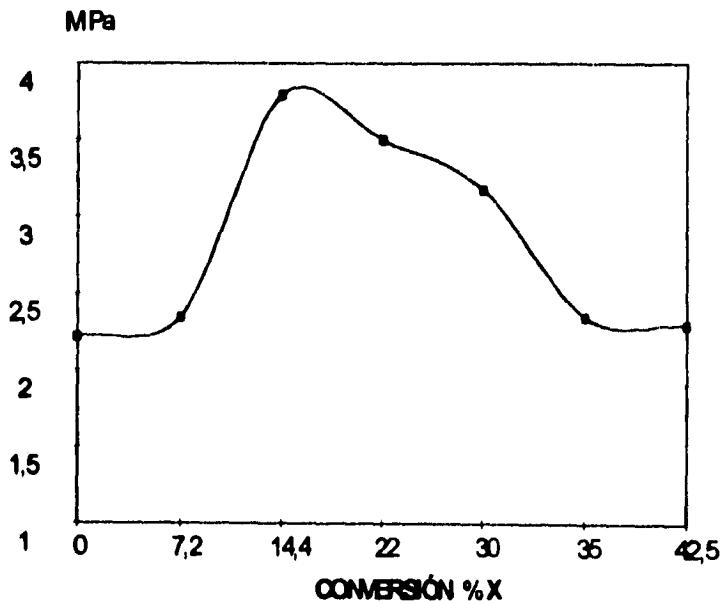
Humedad (%) :  
 Temperatura ° C :

Muestra No	Displment at Peak (mm)	% Strain at Peak (%)	Load at Peak (KN)	Stress at Peak (MPa)	Displment at Break (mm)	% Strain at Break (%)	Load at Break (KN)	Stress at Break (MPa)	Load at 0.2% Yield (KN)
7	168.80	937.5	.1931	20.29	168.80	938	.1931	20.29	.1191
6	170.20	945.3	.1949	19.71	170.20	945	.1949	19.71	.1237
5	208.60	1159.0	.1899	17.73	208.60	1159	.1899	17.73	.0406
4	196.60	1092.0	.1923	18.88	196.60	1092	.1923	18.88	.0635
3	183.80	1021.0	.1929	19.24	183.80	1021	.1929	19.24	.0931
2	165.70	920.40	.2016	20.00	166.30	924	.2010	20.00	.1328
1	157.40	874.30	.2343	21.45	157.40	874	.2343	21.45	.1680

Muestra No	Stress at 0.2% Yield (MPa)	Young's Modulus (MPa)	LASE 1% (KN)	LASE 2% (KN)	EASL .5 KN (%)	EASL 2.5 KN (%)	Energy to Break Point (J)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
7	12.49	2.22	.0461	.0463	----	----	22.26	238.70
6	12.45	2.35	.0430	.0430	----	----	21.06	233.20
5	3.76	3.79	.0151	.0152	----	----	20.05	220.30
4	6.30	3.50	.0232	.0231	----	----	20.14	220.40
3	9.26	3.18	.0283	.0284	----	----	20.21	223.50
2	13.18	2.35	.0457	.0456	----	----	21.65	238.40
1	15.41	2.30	.0522	.0523	----	----	23.60	257.20

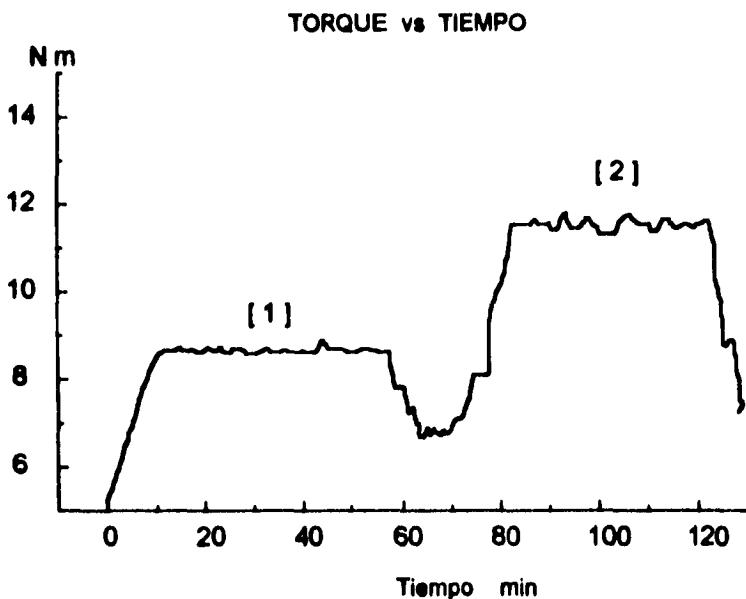
Observaciones : \_\_\_\_\_  
 Superviso : Ing. Alfredo Maciel Cerda \_\_\_\_\_

**MODULO DE YOUNG vs CONVERSION**



Graf. 6.4-9 Terpolimero EVOH via etanol

En el proceso de extrusión se observó el siguiente comportamiento en el torque generado por el equipo, para ambos sistemas.



Graf. 6.4-10 Sistema EVOH [1] EVOH vía etanol ;  
[2] EVOH vía octanol

En la gráfica se observa como el torque en la producción del terpolímero vía octanol es menor, esto es generado por una mayor cantidad de alcohol comparado en % peso con el sistema vía etanol para una misma relación estequiométrica.

6.5 DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD

Para determinar la viscosidad se presentan las hojas de cálculo utilizadas. Las dos primeras columnas son datos provenientes de la máquina INSTRON, velocidad de cabezal y fuerza. El primer dato con la geometría del equipo se determina la rapidez de corte ( 5.10 ), el valor de Kg fuerza es convertido a Lb fuerza.

CAPILAR No 1

			Capilar	in	Embolo		
			L =	1.0009	Diametro	0.375	
			D =	0.0502	Area =	0.1104466	
M1C1T1			L / D =	19.9363			
PRUEBA	Velocidad Cabezal	Fuerza	Esfuerzo Cortante	Rapidez de Corte	Viscosidad Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	( s-1 )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.6	46.4	11.6152	50.1827	0.2315	1.7006	1.0650
2	17.2	85.6	16.4215	100.3654	0.1636	2.0016	1.2154
3	66.8	116.4	29.1382	401.4616	0.0726	2.6036	1.4645
4	120.4	148.0	37.0485	702.5577	0.0527	2.8467	1.5686
6	172.2	172.0	43.0564	1004.6210	0.0426	3.0021	1.6340
					Pendiente b =	2.3113	
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
				Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente	
1	66.6345	1.8237	-0.6355				
2	133.2690	2.1247	-0.7662	log K	n-1	r	
3	533.0756	2.7266	-1.1362	0.4087	-0.5676	-0.9997	
4	932.8827	2.9698	-1.2779				
5	1334.2392	3.1252	-1.3681				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M2C1T1	Cabezal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	( s -1 )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.8	30.4	7.8100	50.1827	0.1516	1.7006	0.8814
2	17.2	40	10.0131	100.3654	0.0998	2.0018	1.0006
3	68.8	85.2	21.3279	401.4818	0.0531	2.6038	1.3289
4	120.4	109.6	27.4359	702.5577	0.0391	2.8487	1.4383
5	172.2	129.6	32.4426	1004.8210	0.0323	3.0021	1.5111
					Pendiente b =		2.0152
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada el origen	Pendiente	coeficiente
1	82.9191	1.7988	-0.8192				
2	125.8383	2.0998	-1.0010		$\log K$	n-1	r
3	803.3531	2.7019	-1.2747		0.0778	-0.5048	-0.9990
4	880.8679	2.9449	-1.4084				
5	1259.8480	3.1003	-1.4810				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M3C1T1	Cabezal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	( s -1 )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.8	30.4	7.8100	50.1827	0.1516	1.7006	0.8814
2	17.2	43.2	10.8142	100.3654	0.1077	2.0018	1.0340
3	68.8	82	20.5269	401.4818	0.0511	2.6038	1.3123
4	120.4	105.6	28.4348	702.5577	0.0378	2.8487	1.4222
5	172.2	128	32.0420	1004.8210	0.0319	3.0021	1.5057
					Pendiente b =		2.1109
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada el origen	Pendiente	coeficiente
1	64.1199	1.8070	-0.8192				
2	128.2398	2.1080	-0.9876		$\log K$	n-1	r
3	512.9591	2.7101	-1.2913		0.1360	-0.5284	-0.9998
4	897.6784	2.9531	-1.4245				
5	1283.8889	3.1085	-1.4964				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M4C1T1	Cabazal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2 )	( s -1 )	$\frac{lb * s}{in^2}$	$\log \gamma_{cp}$	$\log \tau_w$
1	8.6	28	7.0092	50.1827	0.1397	1.7006	0.8457
2	17.2	40	10.0131	100.3654	0.0908	2.0016	1.0006
3	66.8	79.2	19.8290	401.4816	0.0494	2.6036	1.2972
4	120.4	103	25.7838	702.5577	0.0367	2.8467	1.4113
5	172.2	120	30.0393	1004.8210	0.0299	3.0021	1.4777
					Pendiente b =		2.0506
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	63.3632	1.8018	-0.8549		log K	n-1	r
2	126.7263	2.1029	-1.0010		0.0735	-0.5126	-0.9998
3	506.9063	2.7049	-1.3064				
4	867.0843	2.9480	-1.4353				
5	1288.7366	3.1034	-1.5244				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M4C1T1	Cabazal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2 )	( s -1 )	$\frac{lb * s}{in^2}$	$\log \gamma_{cp}$	$\log \tau_w$
1	8.6	28	7.0092	50.1827	0.1397	1.7006	0.8457
2	17.2	40.8	10.2134	100.3654	0.1018	2.0016	1.0092
3	66.8	79.2	19.8290	401.4816	0.0494	2.6036	1.2972
4	120.4	101.6	25.4333	702.5577	0.0362	2.8467	1.4054
5	172.2	130.4	32.6428	1004.8210	0.0325	3.0021	1.5138
					Pendiente b =		2.0001
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	62.7293	1.7975	-0.8549		log K	n-1	r
2	125.4586	2.0985	-0.9924		0.0497	-0.5010	-0.9991
3	501.8345	2.7006	-1.3064				
4	878.2104	2.9436	-1.4413				
5	1256.0451	3.0990	-1.4883				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M8C1T1	Cabazal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in <sup>2</sup> )	Corte			
				( s <sup>-1</sup> )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.6	28	7.0092	50.1827	0.1397	1.7006	0.8457
2	17.2	40.8	10.2134	100.3654	0.1018	2.0016	1.0092
3	68.8	79.2	19.8260	401.4616	0.0494	2.6036	1.2972
4	120.4	103.2	25.8336	702.5577	0.0368	2.8467	1.4122
5	172.2	124	31.0407	1004.8210	0.0309	3.0021	1.4919
					Pendiente		
					b =		2.0346
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada	Pendiente	coeficiente
1	63.1619	1.8005	-0.8549		al origen		
2	126.3236	2.1015	-0.9924		log K	n-1	r
3	505.2951	2.7035	-1.3064		0.0678	-0.5067	-0.9998
4	894.2684	2.9466	-1.4345				
5	1264.7066	3.1020	-1.5102				

CAPILAR No 2

			Capilar	in		Embolo	in
			L =	3.0063		Diametro	0.375
			D =	0.0501		Area =	0.1104466
MIC1T2			L / D =	60.006			
PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
	Cabazal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in <sup>2</sup> )	Corte			
				( s <sup>-1</sup> )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	132	10.9793	49.3097	0.2227	1.6929	1.0406
2	17	178	14.8055	99.7835	0.1484	1.9901	1.1704
3	68.4	306	25.8184	401.5222	0.0838	2.6037	1.4086
4	119.8	400	33.2707	703.2509	0.0473	2.8471	1.5221
5	171	446	37.2632	1003.6056	0.0371	3.0016	1.5713
					Pendiente		
					b =		2.4502
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada	Pendiente	coeficiente
1	87.1868	1.8273	-0.6524		al origen		
2	135.9733	2.1335	-0.8287		log K	n-1	r
3	547.0927	2.7381	-1.1952		0.4315	-0.5921	-0.9998
4	956.2120	2.9815	-1.3250				
5	1367.7317	3.1360	-1.4304				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M2C1T2	Cabezal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	( s^-1 )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	84	6.9868	49.3097	0.1417	1.6929	0.8443
2	17	119	9.8980	99.7935	0.0992	1.9991	0.9955
3	68.4	227	16.8811	401.5222	0.0470	2.6037	1.2760
4	119.6	291	24.2044	703.2509	0.0344	2.8471	1.3839
5	171	340	28.2801	1003.8056	0.0282	3.0016	1.4515
					Pendiente b =		2.1570
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	63.5727	1.8033	-0.8487		log K	n-1	r
2	128.9589	2.1094	-1.0036		0.1237	-0.5366	-0.9999
3	517.8831	2.7140	-1.3277				
4	808.8672	2.9574	-1.4832				
5	1294.1577	3.1120	-1.5602				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M3C1T2	Cabezal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	( s^-1 )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	82	6.8206	49.3097	0.1383	1.6929	0.8338
2	17	118	9.6485	99.7935	0.0967	1.9991	0.9845
3	68.4	224	16.6316	401.5222	0.0464	2.6037	1.2702
4	119.6	288	23.9549	703.2509	0.0341	2.8471	1.3794
5	171	332	27.6147	1003.8056	0.0275	3.0016	1.4411
					Pendiente b =		2.1431
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	63.4014	1.8021	-0.8591		log K	n-1	r
2	128.3123	2.1083	-1.0146		0.1073	-0.5336	-0.9998
3	516.2684	2.7129	-1.3335				
4	804.2245	2.9563	-1.4677				
5	1290.8710	3.1108	-1.5605				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M4C1T2	Cabazal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	( s -1 )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	78	6.4878	49.3097	0.1316	1.6929	0.8121
2	17	112	9.3158	99.7935	0.0934	1.9991	0.9692
3	68.4	218	18.1325	401.5222	0.0452	2.6037	1.2585
4	119.8	280	23.2895	703.2509	0.0331	2.8471	1.3672
5	171	328	27.2820	1003.8056	0.0272	3.0016	1.4359
					Pendiente b =		2.0991
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	62.8592	1.7984	-0.8808		log K	n-1	r
2	127.2151	2.1045	-1.0299		0.0673	-0.5236	-0.9998
3	511.8536	2.7091	-1.3453				
4	898.4921	2.9525	-1.4800				
5	1279.6339	3.1071	-1.5656				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M5C1T2	Cabazal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	( s -1 )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	78	6.4878	49.3097	0.1316	1.6929	0.8121
2	17	110	9.1494	99.7935	0.0917	1.9991	0.9614
3	68.4	214	17.7998	401.5222	0.0443	2.6037	1.2504
4	119.8	276	22.9569	703.2509	0.0326	2.8471	1.3609
5	171	322	26.7829	1003.8056	0.0267	3.0016	1.4279
					Pendiente b =		2.1182
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	63.0940	1.8000	-0.8808		log K	n-1	r
2	127.6902	2.1082	-1.0377		0.0726	-0.5260	-0.9999
3	513.7653	2.7106	-1.3533				
4	899.6403	2.9542	-1.4862				
5	1284.4132	3.1087	-1.5736				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M6C1T2	Cabezal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	Corte ( s -1 )	$\frac{lb * s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	66	5.4897	40.3007	0.1113	1.6929	0.7395
2	17	109.7	9.1245	99.7935	0.0914	1.9991	0.9602
3	68.4	213	17.7166	401.5222	0.0441	2.6037	1.2484
4	119.8	276	22.9568	703.2509	0.0326	2.8471	1.3609
5	171	322	26.7829	1003.8056	0.0287	3.0016	1.4279
					Pendiente b =		1.9302
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	60.7782	1.7837	-0.9534		log K	n-1	r
2	122.9996	2.0999	-1.0389		-0.0582	-0.4855	-0.9961
3	494.8923	2.6945	-1.3553				
4	666.7860	2.9379	-1.4862				
5	1237.2306	3.0925	-1.5738				

CAPILAR No 3

			Capilar	in		Embolo	in
			L =	2.0058		Diámetro	0.375
			D =	0.0401		Area =	0.1104468
MIC1T1			L / D =	50.0149			
PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
	Cabezal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	Corte ( s -1 )	$\frac{lb * s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	134	13.3721	96.1641	0.1391	1.9830	1.1262
2	17	183	18.2620	194.6178	0.0938	2.2892	1.2615
3	68.4	326	32.5322	783.0503	0.0415	2.8938	1.5123
4	119.8	422	42.1123	1371.4829	0.0307	3.1372	1.6244
5	171.2	452	45.1060	1969.9154	0.0230	3.2922	1.6542
					Pendiente b =		2.4156
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	130.1971	2.1148	-0.8568		log K	n-1	r
2	263.4941	2.4206	-1.0276		0.3908	-0.5873	-0.9993
3	1060.1763	3.0254	-1.3815				
4	1856.8585	3.2688	-1.5128				
5	2853.5407	3.4238	-1.6360				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M2C1T3	Cabazal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/in ^2)	( s-1 )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	86	8.5821	96.1641	0.0892	1.9830	0.9336
2	17	136	13.5717	194.6178	0.0697	2.2892	1.1326
3	68.4	260	25.9460	783.0503	0.0331	2.8938	1.4141
4	119.8	328	32.7318	1371.4829	0.0239	3.1372	1.5150
5	171.2	379	37.8212	1959.9154	0.0193	3.2922	1.5777
					Pendiente b =		2.0522
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	121.4596	2.0844	-1.0494		log K	n-1	r
2	245.8111	2.3906	-1.1565		0.0496	-0.5155	-0.9974
3	989.0281	2.9652	-1.4797				
4	1732.2451	3.2386	-1.8222				
5	2475.4821	3.3937	-1.7145				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M3C1T3	Cabazal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/in ^2)	( s-1 )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	92.3	9.2108	96.1641	0.0958	1.9830	0.9643
2	17	133	13.2724	194.6178	0.0682	2.2892	1.1229
3	68.4	250	24.9480	783.0503	0.0319	2.8938	1.3970
4	119.8	318	31.7339	1371.4829	0.0231	3.1372	1.5015
5	171.2	367.6	36.6836	1959.9154	0.0187	3.2922	1.5645
					Pendiente b =		2.1859
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	124.6744	2.0958	-1.0187		log K	n-1	r
2	252.3173	2.4019	-1.1662		0.1287	-0.5430	-0.9996
3	1015.2061	3.0066	-1.4968				
4	1778.0950	3.2500	-1.6357				
5	2540.9838	3.4050	-1.7278				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M4C1T3	Cabezal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	( s -1 )	$\frac{lb * s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	92	9.1809	96.1641	0.0965	1.9830	0.9629
2	17	128	12.7734	194.6178	0.0656	2.2892	1.1063
3	68.4	242	24.1467	783.0603	0.0308	2.8938	1.3829
4	119.8	309.9	30.9256	1371.4829	0.0225	3.1372	1.4903
5	171.2	368	36.7235	1959.9154	0.0187	3.2922	1.5649
						Pendiente b =	2.1832
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	124.6083	2.0955	-1.0201		log K	n-1	r
2	252.1835	2.4017	-1.1829		0.1171	-0.5420	-1.0000
3	1014.6676	3.0063	-1.5109				
4	1777.1518	3.2497	-1.6499				
5	2539.6360	3.4048	-1.7273				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M5C1T3	Cabezal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	( s -1 )	$\frac{lb * s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	92	9.1809	96.1641	0.0955	1.9830	0.9629
2	17	134	13.3721	194.6178	0.0687	2.2892	1.1262
3	68.4	252	25.1476	783.0603	0.0321	2.8938	1.4005
4	119.8	318.4	31.5742	1371.4829	0.0230	3.1372	1.4993
5	171.2	370	36.9231	1959.9154	0.0188	3.2922	1.5673
						Pendiente b =	2.1813
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	124.5636	2.0954	-1.0201		log K	n-1	r
2	262.0934	2.4016	-1.1630		0.1276	-0.5423	-0.9995
3	1014.3052	3.0062	-1.4933				
4	1776.5189	3.2496	-1.6379				
5	2538.7287	3.4046	-1.7249				

PRUEBA	Velocidad	Fuerza	Esfuerzo	Rapidez	Viscosidad		
M3C1T3	Cabezal		Cortante	de	Aparente		
	(mm/min)	( Kg )	( Lb/ in ^2)	( s <sup>-1</sup> )	$\frac{lb \cdot s}{in^2}$	$\log \gamma_{ap}$	$\log \tau_w$
1	8.4	80	7.9834	96.1641	0.0830	1.9830	0.9022
2	17	125.6	12.5339	194.6178	0.0644	2.2892	1.0981
3	66.4	244	24.3493	783.0503	0.0311	2.8938	1.3665
4	119.8	315.6	31.4944	1371.4829	0.0230	3.1372	1.4982
5	171.2	365	36.4241	1959.9154	0.0186	3.2922	1.5614
					Pendiente b =		2.0011
	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log \eta$				
					Ordenada al origen	Pendiente	coeficiente
1	120.2303	2.0800	-1.0808				
2	243.3233	2.3862	-1.1911		log K	n-1	r
3	979.0185	2.9908	-1.5073		-0.0155	-0.5022	-0.9981
4	1714.7137	3.2342	-1.6390				
5	2450.4069	3.3892	-1.7308				

Se realizaron dos corridas para cada material. A continuación se presentan los resultados de la viscosidad aparente para ambas corridas .

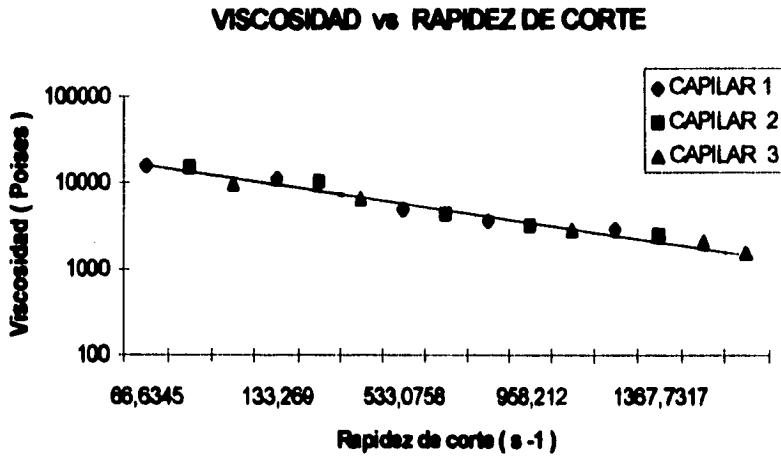
Los datos de viscosidad son presentados en poises 1 poise = 14.5 E-6 psi .s

PRUEBA	I	II	III	IV	V	
<b>RAPIDEZ DE CORTE s<sup>-1</sup></b>	50.18	100.36	401.46	702.55	1004.82	
<b>CAPILAR 1</b>	viscosidad $\eta$ POISES					Conversión % X
<b>M1C1T1</b>	15965,52	11282,76	5006,90	3634,48	2951,72	35
<b>M1C2T1</b>	15972,41	11289,68	5034,48	3662,07	2972,41	35
<b>M2C1T1</b>	15979,31	11296,55	3662,07	2696,55	2227,59	30
<b>M2C2T1</b>	15986,21	11303,45	3593,10	2682,07	2179,31	30
<b>M3C1T1</b>	15993,10	11310,34	3524,14	2593,10	2200,00	22
<b>M3C2T1</b>	16000,00	11317,24	3524,14	2613,79	2144,83	22
<b>M4C1T1</b>	16008,90	11324,14	3406,90	2531,03	2062,07	14.4
<b>M4C2T1</b>	16013,79	11331,03	3406,90	2503,45	2027,59	14.4
<b>M5C1T1</b>	16020,69	11337,93	3406,90	2496,55	2241,38	7.2
<b>M5C2T1</b>	16027,59	11344,83	3406,90	2503,45	2241,36	7.2
<b>M6C1T1</b>	16034,48	11351,72	3406,90	2537,93	2131,03	EVA
<b>M6C2T1</b>	16041,38	11358,62	3475,66	2593,10	2110,34	EVA

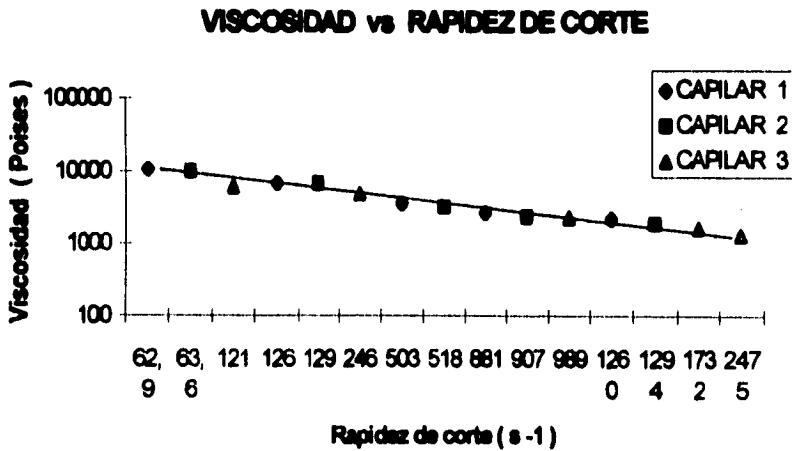
PRUEBA	I	II	III	IV	V	
RAPIDEZ DE CORTE $s^{-1}$	49.30	99.79	401.46	703.25	1003.80	
CAPILAR 2	viscosidad $\eta$ POISES					Conversión % X
M1C1T2	15358,62	10234,48	4400,00	3262,07	2558,62	35
M1C2T2	9772,41	6896,55	3200,00	2372,41	1944,83	35
M2C1T2	9772,41	6841,38	3241,38	2372,41	1944,83	30
M2C2T2	9772,41	6896,55	3200,00	2372,41	1944,83	30
M3C1T2	9537,93	6668,97	3200,00	2351,72	1896,55	22
M3C2T2	9772,41	6896,55	3200,00	2372,41	1944,83	22
M4C1T2	9075,86	6441,38	3117,24	2282,76	1875,86	14.4
M4C2T2	9075,86	6324,14	3068,97	2268,97	1882,76	14.4
M5C1T2	9075,86	6324,14	3055,17	2248,28	1841,38	7.2
M5C2T2	9075,86	6324,14	3041,38	2324,14	1855,17	7.2
M6C1T2	7675,86	6303,45	3041,38	2248,28	1841,38	EVA
M6C2T2	7675,86	6324,14	3055,17	2248,28	1827,59	EVA

PRUEBA	I	II	III	IV	V	
RAPIDEZ DE CORTE $s^{-1}$	96.16	194.61	783.05	1371.48	1959.91	
CAPILAR 3	viscosidad $\eta$ POISES					Conversión % X
M1C1T3	9593,10	6468,97	2862,07	2117,24	1586,21	35
M1C2T3	9862,07	6503,45	2675,86	2124,14	1593,10	35
M2C1T3	6151,72	4806,90	2282,76	1648,28	1331,03	30
M2C2T3	6151,72	4772,41	2268,97	1662,07	1331,03	30
M3C1T3	6806,90	4703,45	2200,00	1593,10	1289,66	22
M3C2T3	6806,90	4600,00	2186,21	1593,10	1282,76	22
M4C1T3	6586,21	4524,14	2124,14	1551,72	1289,66	14.4
M4C2T3	6586,21	4524,14	2124,14	1551,72	1289,66	14.4
M5C1T3	6586,21	4737,93	2213,79	1586,21	1296,55	7.2
M5C2T3	6586,21	4524,14	2110,34	1558,62	1289,66	7.2
M6C1T3	5724,14	4441,38	2144,83	1586,21	1282,76	EVA
M6C2T3	5724,14	4351,72	2124,14	1586,21	1282,76	EVA

Los datos experimentales de viscosidad son graficados.

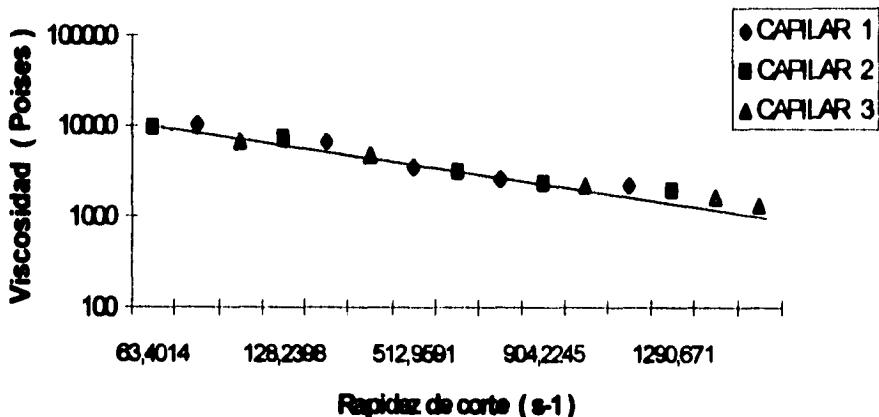


Graf. 6.5-1 MUESTRA 1 terpolímero via etanol 35 % de Conversión



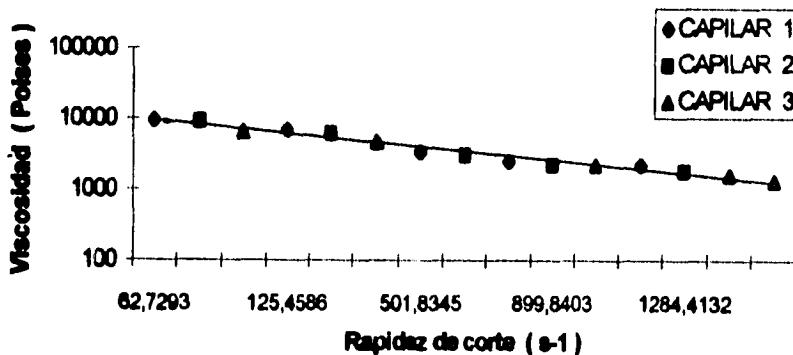
Graf. 6.5-2 Muestra 2 terpolímero vía etanol 30 % de Conversión

VISCOSIDAD vs RAPIDEZ DE CORTE

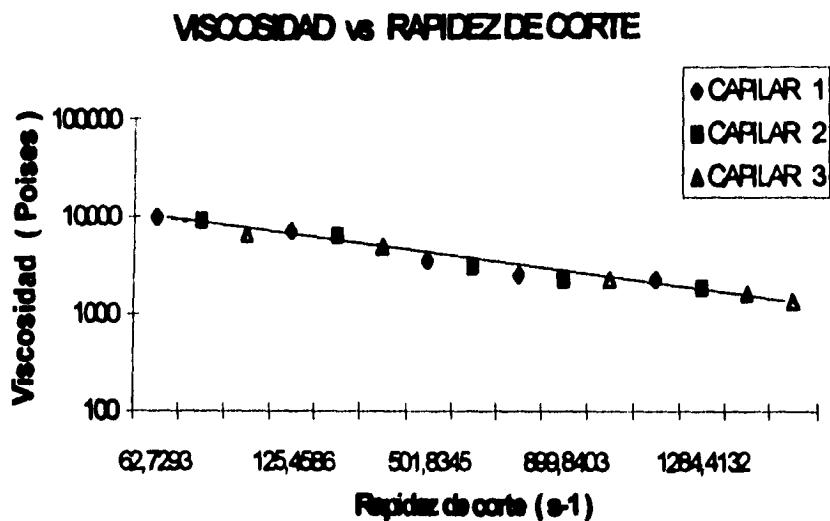


Graf. 6.6-3 Muestra 3 terpolímero vía etanol 22 % de Conversión

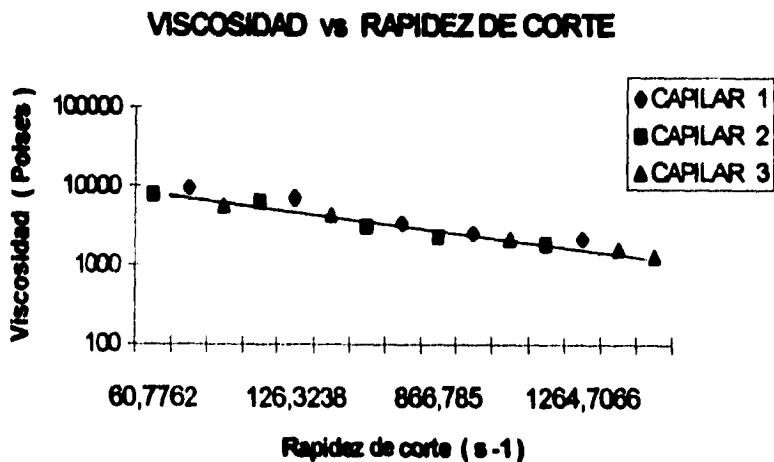
VISCOSIDAD vs RAPIDEZ DE CORTE



Graf. 6.6-4 Muestra 4 terpolímero vía etanol 14,4 % de conversión



Graf. 6.6-5 Muestra 5 terpolimero via etanol 7.2 % de conversión



Graf. 6.6-6 Muestra 6 copolímero EVA

Se realizó un análisis de regresión lineal para cada una de las muestras del terpolímero obteniéndose los parámetros de la ley de la potencia  $n$  y  $K$ .

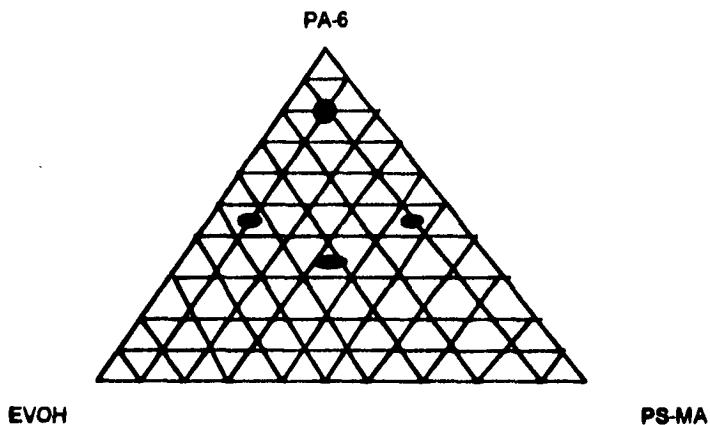
MUESTRA	CONVERSIÓN % X	COEFICIENTE $n$	FACTOR CONSISTENCIA K Poises
M1	35.0	0.4043	192682,64
M2	30.0	0.4720	88372,67
M3	22.0	0.4586	95510,63
M4	14.4	0.4693	86096,80
M5	7.2	0.4710	86131,29
M6	0.0	0.4936	71848,49

Como se puede observar en la gráfica, el coeficiente de la ley de la potencia disminuye de  $n = 0.5$  a  $n = 0.4$  al incrementarse la conversión.

En la referencia (19) dan un exponente de la ley de la potencia para EVA a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$   $n = 0.6$ . En este trabajo de tesis se obtiene un valor de  $n = 0.5$  a la temperatura de  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Al incrementar la temperatura  $n \rightarrow 1$

## 6.6 SISTEMA TERNARIO PA-6/PS-AM/EVOH

Para determinar la miscibilidad en el sistema ternario se realizaron cuatro mezclas reactivas.



El análisis de DSC muestra los siguientes resultados:

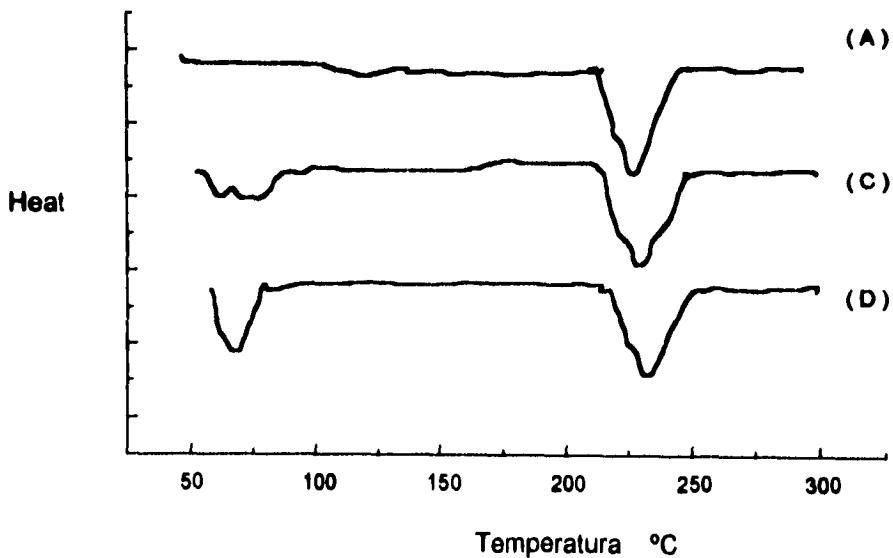


Fig. 6.6-I PA-6 / PS-MA/EVOH (A) 80 / 10 / 10 ; (B) 45 / 45 / 10 ; (C) 45 / 10 / 45 ; (D) 33.33 / 33.33 / 33.33

Tabla 6.6-2

MUESTRA	$T_F$ 1 °C	$\Delta H_F$ 1 J/g	$T_F$ 2 °C	$\Delta H_F$ 2 J/g
A	---	---	222	31.54
B	---	---	---	---
C	77	4.54	221	24.91
D	73	13.84	221	20.22

Las mezclas C y D presentan dos zonas de  $\Delta H$  de fusión y por ello una baja probabilidad de miscibilidad. La composición de la muestra A solo presenta un  $\Delta H$  de fusión. Esto nos permite eliminar un gran número de mezclas e identificar una zona de baja probabilidad en miscibilidad. Tomando en cuenta este resultado las mezclas posteriores tienen una composición similar a la de A.

### 6.6.1 PRUEBAS MECÁNICAS

 <b>INSTRON</b>	<b>PRUEBAS MECÁNICAS TENSIÓN</b>	Hoja : _____ Fecha : _____
<b>Operador :</b> Adrián Palma Pardínez <b>Identificación de la muestra:</b> TER <b>Tipo de Interface :</b> Data System Adapter	Instituto de Investigaciones en Materiales Circuito Exterior , C. U.	Instron Corporation Serie IX Automated Materials Testing System 1.07

#### Parámetros de prueba de la Máquina

Velocidad de muestra : 18.21 pts/s  
 Velocidad de Cabezal : 100.0 mm/min  
 Escala total de carga : 500.0 Kg

Tipo de Muestra : ASTM

Humedad (%) : \_\_\_\_\_  
 Temperatura °C : \_\_\_\_\_

Muestra No	Displcement at Peak (mm)	% Strain at Peak (%)	Load at Peak (KN)	Stress at Peak (MPa)	Displcement at Break (mm)	% Strain at Break (%)	Load at Break (KN)	Stress at Break (MPa)	Load at 0.2% Yield (KN)
MA	3.36	19.22	.1988	20.39	13.16	75.19	.0870	8.76	.1233
MB	.5469	3.12	.2059	17.77	.6340	3.62	.2059	3.10	.1591
MC	11.68	66.75	.0683	11.05	14.26	81.48	.0583	9.51	.0317
MD	2.58	14.75	.1374	13.32	3.10	17.74	.1255	11.36	.0796

Muestra No	Stress at 0.2% Yield (MPa)	Young's Modulus (MPa)	LASE 1% (KN)	LASE 2% (KN)	EASL .5 KN (%)	EASL 2.5 KN (%)	Energy to Break Point (J)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
MA	12.65	345.6	.0339	.0668	----	----	1.954	22.54
MB	13.76	570.5	.0658	.1352	----	----	.0941	1.055
MC	5.13	119.2	.0096	.0147	----	----	.8444	9.90
MD	7.691	261.4	.0271	.0530	----	----	.2726	3.11

A la muestra D no se le realizó análisis de DCS pero podemos observar que sus propiedades mecánicas están entre las otras muestras que presentan dos  $\Delta H$  de fusión.

## 6.7 EFECTOS EN EL SISTEMA TERNARIO AL VARIAR LA COMPOSICIÓN DE EVOH

### 6.7.1 VIA OCTANOL

En las siguientes mezclas se varía la cantidad del grupo Vinil Alcohol, el terpolimero utilizado es vía octanol y tiene 2.5 pcr de catalizador. La composición se muestra en la tabla.

Tabla 6.7-1

MUESTRA	CONVERSIÓN % X	PA-6 % peso	PS-MA % peso
I	42.52	70	10
II	28.26	70	10
III	14.21	70	10
IV	0.0	70	10

De acuerdo a los resultados de la producción del terpolimero se tiene una mejora en el módulo de young al tener una conversión del 15 %, por ello se realiza una muestra reactiva adicional con las mismas condiciones de la muestra III, utilizando el EVOH -2 que tiene una conversión de 14.8 % de conversión pero tiene 1.5 pcr de catalizador.

## 6.7.1.1 PROPIEDADES MECÁNICAS.

 <b>INSTRON</b>	<b>PRUEBAS MECÁNICAS TENSION</b>	Hoja : _____ Fecha : _____
Operador : Adrián Palma Pardiniéz Identificación de la muestra: Nyevaps octanol Tipo de Interface : Data System Adapter	Instituto de Investigaciones en Materiales Circuito Exterior, C. U.	Instron Corporation Serie IX Automated Materials Testing System 1.07

## Parámetros de prueba de la Máquina

Velocidad de muestra : 18.21 pts/s  
 Velocidad de Cabezal : 100.0 mm/min  
 Escala total de carga : 50.0 Kg

Tipo de Muestra : ASTM

Humedad (%) :

Temperatura ° C :

Muestra No	Displcmnt at Peak (mm)	% Strain at Peak (%)	Load at Peak (KN)	Stress at Peak (MPa)	Displcmnt at Break (mm)	% Strain at Break (%)	Load at Break (KN)	Stress at Break (MPa)	Load at 0.2% Yield (KN)
------------	------------------------	----------------------	-------------------	----------------------	-------------------------	-----------------------	--------------------	-----------------------	-------------------------

I	2.78	16.39	.1231	13.24	4.29	25.27	.0635	6.78	.0670
II	2.06	12.12	.1617	14.56	3.26	19.23	.0540	4.86	.0953
III	1.74	10.25	.1309	13.38	2.35	13.85	.0591	6.08	.0772
IIIp	1.88	11.11	.1305	13.75	3.18	18.73	.0604	6.31	.0810
IV	2.34	13.78	.1376	13.84	3.68	21.66	.0797	8.07	.0710

Muestra No	Stress at 0.2% Yield (MPa)	Young's Modulus (MPa)	LASE 1% (KN)	LASE 2% (KN)	EASL .5 KN (%)	EASL 2.5 KN (%)	Energy to Break Point (J)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
------------	----------------------------	-----------------------	--------------	--------------	----------------	-----------------	---------------------------	----------------------------------

I	7.19	225.6	.0222	.0444	----	----	.3698	3.67
II	8.58	245.4	.0272	.0403	----	----	.3598	4.36
III	7.92	265.0	.0259	.0514	----	----	.2143	2.60
IIIp	8.81	275.3	.0261	.0519	----	----	.3037	3.67
IV	7.20	217.6	.0201	.0403	----	----	.4004	4.85

## 6.7.2 VIA ETANOL

Se reprodujeron las mezclas reactivas del sistema ternario utilizando el EVOH via etanol. Las condiciones de procesamiento fueron 32 R.P.M. y la temperatura de extrusion tuvo que ser incrementada a 250 °C para que las mezclas fueran fundidas. La composicion se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 6.7-2

MUESTRA	CONVERSION % X	PA-6 % peso	PS-MA % peso
I	42.52	80	10
II	28.26	80	10
III	22.00	80	10
IV	14.21	80	10
V	0.0	80	10

## 6.7.2.1 PRUEBAS MECANICAS

	PRUEBAS MECANICAS TENSION	Hoja : _____ Fecha : _____
Operador : Adrián Palma Pardiñez Identificación de la muestra : Nyevaps etanol Tipo de Interface : Data System Adapter	Instituto de Investigaciones en Materiales Circuito Exterior , C. U.	Instron Corporation Serie IX Automated Materials Testing System 1.07

## Parámetros de prueba de la Máquina

Velocidad de muestra : 18.21 pts/s  
Velocidad de Cabezal : 100.0 mm/min  
Escala total de carga : 50.0 Kg

Tipo de Muestra : ASTM

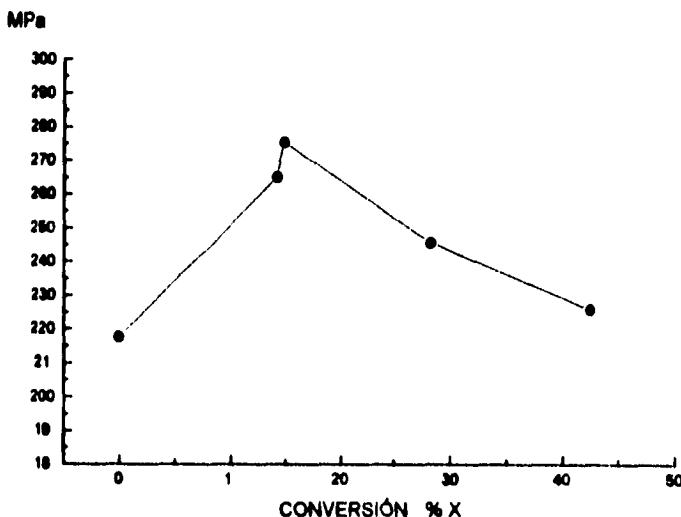
Humedad (%) :  
Temperatura ° C :

Muestra No	Displcmnt at Peak (mm)	% Strain at Peak (%)	Load at Peak (KN)	Stress at Peak (MPa)	Displcmnt at Break (mm)	% Strain at Break (%)	Load at Break (KN)	Stress at Break (MPa)	Load at 0.2% Yield (KN)
Ie	2.47	14.11	.1563	13.52	5.54	31.70	.0554	4.78	.0874
IIE	1.63	9.32	.1860	12.82	2.23	12.77	.1698	11.72	.1212
IIIe	1.86	10.63	.1909	14.04	2.99	17.11	.1196	8.76	.1070
IVe	2.04	11.69	.2442	17.07	2.19	12.53	.2009	14.46	.1495
Ve	2.87	16.45	.1924	22.28	5.38	30.77	.1010	11.79	.1038

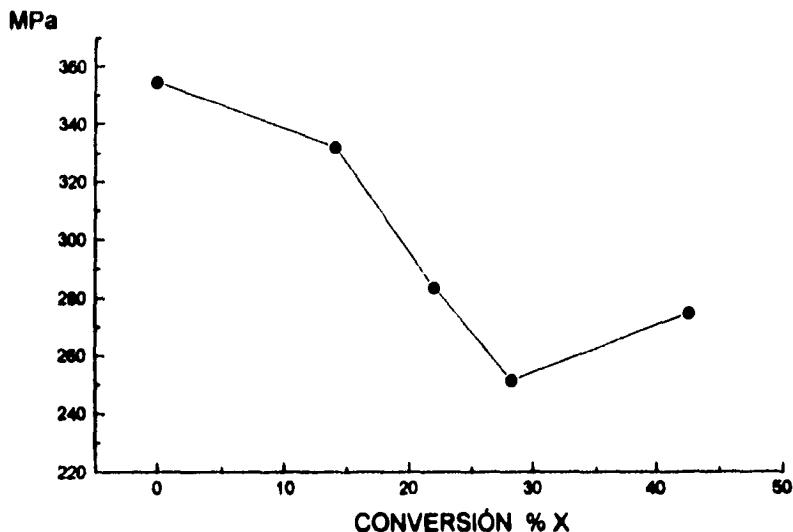
Muestra No	Stress at 0.2% Yield (MPa)	Young's Modulus (MPa)	LASE 1% (KN)	LASE 2% (KN)	EASL .5 KN (%)	EASL 2.5 KN (%)	Energy to Break Point (J)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
Ie	7.50	274.6	.0318	.0626	----	----	.6676	7.69
Ile	8.34	251.5	.0369	.0720	----	----	.2462	2.84
IIle	7.85	283.5	.0383	.0761	----	----	.3900	4.49
IVe	10.45	331.7	.0444	.0891	----	----	.5782	6.80
Ve	11.98	354.6	.0316	.0609	----	----	.8402	9.82

Se grafica el modulo de Young contra conversión, para comparar ambos sistemas

**MODULO DE YOUNG vs CONVERSIÓN**



Graf. 6.7-3 Sistema 70 % PA-6 / 10 % PS-MA / 20 % EVOH % peso EVOH vía octanol

**MODULO DE YOUNG vs CONVERSIÓN**

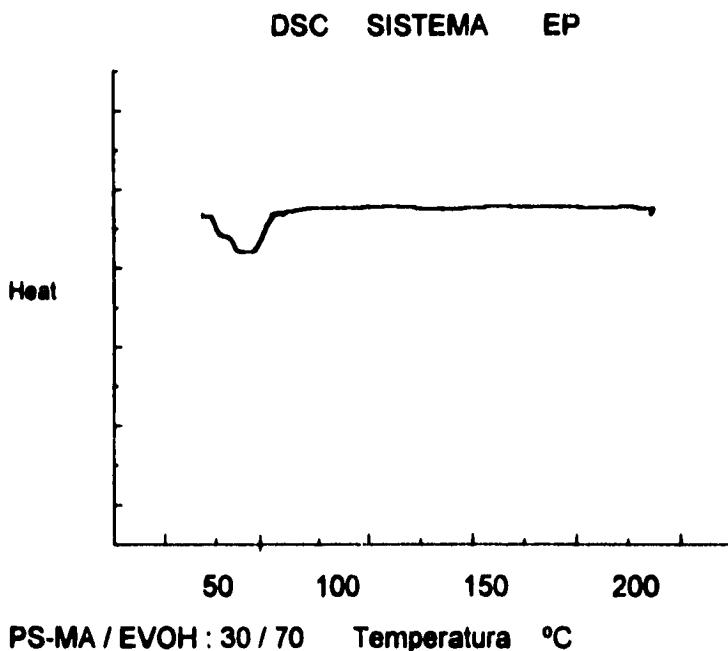
Graf. 6.7-3 Sistema 70 % PA-6 / 10 % PS-MA / 20 % EVOH % peso  
EVOH vía etanol

Al observar los resultados vía octanol se optiene un comportamiento similar al observado en el análisis del terpolimero EVOH donde se tiene un máximo en el intervalo de conversión de 14 a 20 %. Un exceso en la conversión ocasiona que el modulo disminuya y de manera similar si se tiene una conversión por debajo de este intervalo. No así en el sistema vía etanol en donde el modulo de young disminuye y presenta un valor mínimo al incrementarse la conversión.

Es importante hacer notar que se incrementó la cantidad de PA-6 y los valores solo son ligeramente más grandes al los presentados en el sistema vía octanol para una misma conversión.

## 6.8 SISTEMA PS-MA / EVOH

El análisis de DSC presenta la siguiente gráfica para la muestra EP-1



Graf. 6.8-1 Sistema 30% PS-MA / 70 % EVOH

EVOH vía etanol 33 % X

Los resultados del análisis de DSC para las muestras 2 y 3 no se reportan dado que el comportamiento no es estable. La muestra EP-1 presenta solo un  $\Delta H$  de fusión y tiene los siguientes valores: temperatura inicial de fusión de 53.63 °C,  $\Delta H$  de fusión de 12.14 J/g y una temperatura de fusión de 78.19 °C.

En el sistema PS-MA / EVOH la muestra EP-2 fue procesada a diferentes tiempos de residencia. El análisis de DSC muestra cómo a mayor tiempo de residencia solo se observa un  $\Delta H$  de fusión .

**DSC SISTEMA EP -2**  
**A DIFERENTE TIEMPO DE RESIDENCIA**

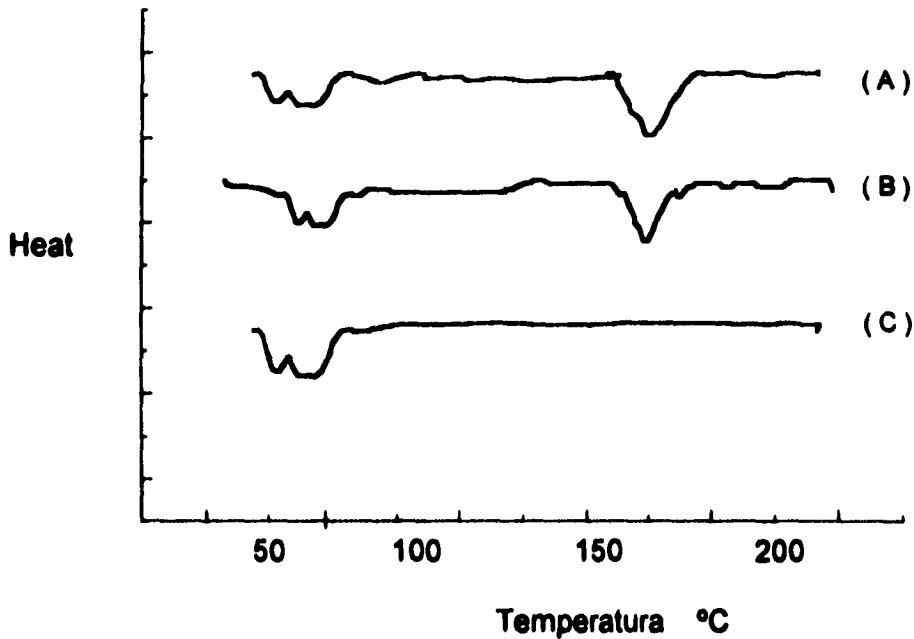


Fig. 6.8-2 40% PS-MA / 60% EVOH % peso (A) EP-21; (B) EP-22; (C) EP-23  
Sistema a diferentes tiempos de residencia (A) 35 R.P.M. (B) 25 R.P.M (C) 20 R.P.M

Los valores del análisis de DSC se presenta en la siguiente tabla.

**Tabla 6.8-3**

MUESTRA	$T_F$ 1 °C	$\Delta H_F$ 1 J/g	$T_F$ 2 °C	$\Delta H_F$ 2 J/g
EP-21	74.94	30.04	165.12	2.469
EP-22	74.22	12.03	164.05	1.647
EP-23	74.17	30.64	---	---

### 6.8.1 PROPIEDADES MECÁNICAS.

	<b>PRUEBAS MECÁNICAS TENSIÓN</b>	Hoja : _____ Fecha : _____
Operador : Adrián Palma Pardiñez Identificación de la muestra: EP Tipo de Interface : Data System Adapter	Instituto de Investigaciones en Materiales Circuito Exterior, C. U.	Instron Corporation Serie IX Automated Materials Testing System 1.07

**Parámetros de prueba de la Máquina**

Velocidad de muestra : 18.21 pts/s  
 Velocidad de Cabezal : 100.0 mm/min  
 Escala total de carga : 50.0 Kg

Tipo de Muestra : ASTM

Humedad (%) :  
 Temperatura °C :

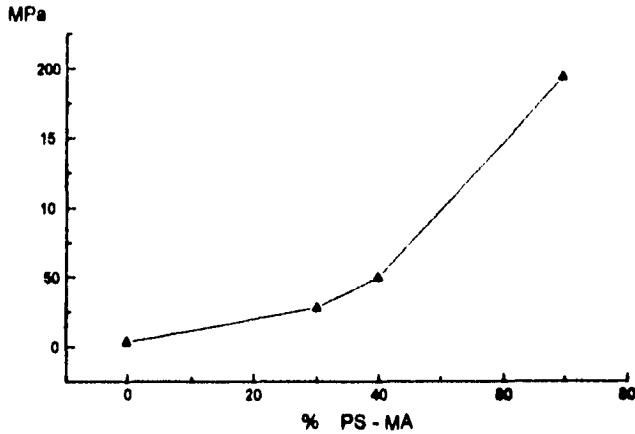
Muestra No	Displcmnt at Peak (mm)	% Strain at Peak (%)	Load at Peak (KN)	Stress at Peak (MPa)	Displcmnt at Break (mm)	% Strain at Break (%)	Load at Break (KN)	Stress at Break (MPa)	Load at 0.2% Yield (KN)
EP-1	87.94	502.5	.1080	12.75	89.82	513.3	.1071	12.64	.0133
EP-2	41.22	235.5	.0917	11.87	41.87	239.3	.0877	11.38	.0131
EP-3	.3457	1.97	.0193	6.90	.3633	2.07	.0193	1.68	.0127
EP-21	51.49	294.2	.0703	12.27	52.42	299.5	.0650	11.30	.0098
EP-22	36.68	209.6	.0911	11.23	37.38	213.6	.0907	11.18	.0126
EP-23	35.74	204.2	.0750	11.57	36.80	210.3	.0711	10.96	.0166

Muestra No	Stress at 0.2% Yield (MPa)	Young's Modulus (MPa)	LASE 1% (KN)	LASE 2% (KN)	EASL .5 KN (%)	EASL 2.5 KN (%)	Energy to Break Point (J)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
EP-1	1.58	27.77	.0025	.0043	----	----	6.14	70.25
EP-2	1.67	49.10	.0034	.0070	----	----	2.78	31.93
EP-3	5.31	191.50	.1248	.0090			.0772	.2529
EP-21	1.76	46.66	.0029	.0051	----	----	2.66	30.95
EP-22	1.55	56.36	.0038	.0085	----	----	2.59	29.98
EP-23	2.51	67.20	.0043	.0086	----	----	2.08	24.16

Observaciones :

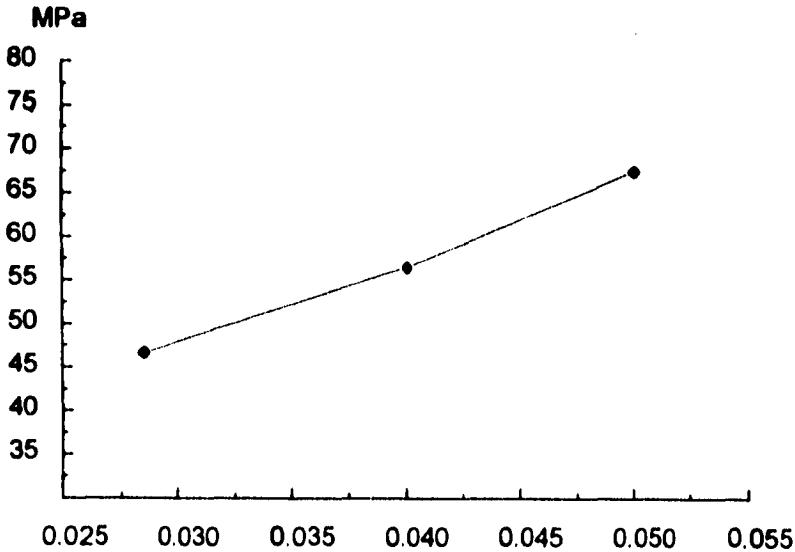
Superviso : Ing. Alfredo Maciel Cerda \_\_\_\_\_

**MODULO DE YOUNG vs COMPOSICIÓN**



Graf. 6.8-4 Sistema PS-MA / EVOH % peso EVOH via etanol 33 % de conversión

**MODULO DE YOUNG vs RPM<sup>-1</sup>**

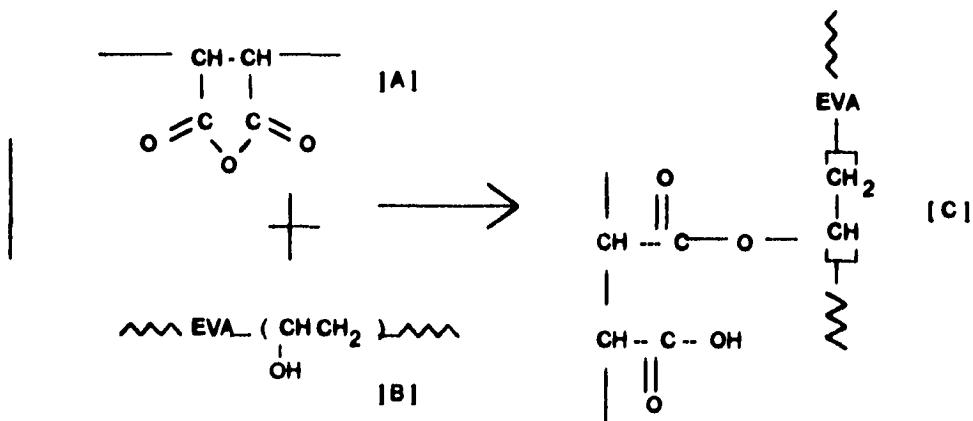


Graf. 6.8-5 Sistema 40% PS-MA / 60 % EVOH % peso EVOH via etanol 33 % de conversión  
 Procesado a diferentes tiempos de residencia.

Al incrementar el tiempo de residencia el material toma un color amarillo y posteriormente se torna café.

En la gráfica de la muestra ep-2 podemos observar como el módulo aumenta su valor y en la gráfica de DSC solo se presenta un  $\Delta H$  de fusión.

El esquema propuesto para la reacción es el siguiente.



t = 0	a	b	0
t = t	a - x	b - x	x

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$k \int dt = \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)}$$

Esta integral la resolvemos por fracciones parciales

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{P}{(a-x)} + \frac{Q}{(b-x)}$$

$$1 = P(b-x) + Q(a-x)$$

$$= Pb - Px + Qa - Qx$$

$$1 = Pb + Qa - (p+q)x$$

$$P+Q=0 \quad \therefore \quad P=-Q$$

$$= -Qb + Qa$$

$$= Q(a-b)$$

$$Q = -\left(\frac{1}{b-a}\right) \quad \therefore \quad P = \left(\frac{1}{b-a}\right)$$

$$k \int dt = \frac{1}{(b-a)} \int_0^x \frac{dx}{(a-x)} + \left[ -\frac{1}{(b-a)} \int_0^x \frac{dx}{(b-x)} \right]$$

$$kt = \frac{1}{(b-a)} \left[ -\ln(a-x) \Big|_0^x + \ln(b-x) \Big|_0^x \right]$$

$$t = \frac{1}{k(b-a)} \ln \left[ \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \right]$$



Mediante el análisis de TGA se puede determinar como está constituido el nuevo polímero e identificar la cantidad de PA-6 al final del procesamiento reactivo.

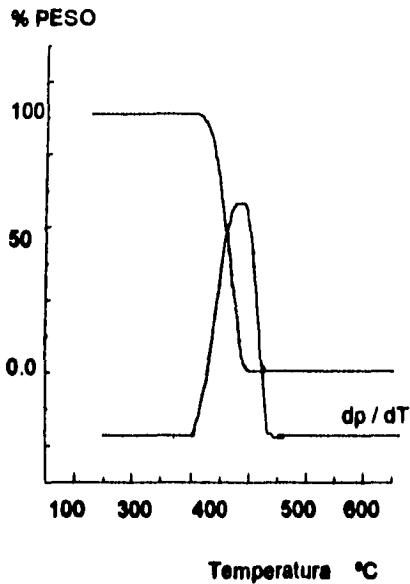


Fig. 6.9-3 DSC de PA-6  
Nylon puro

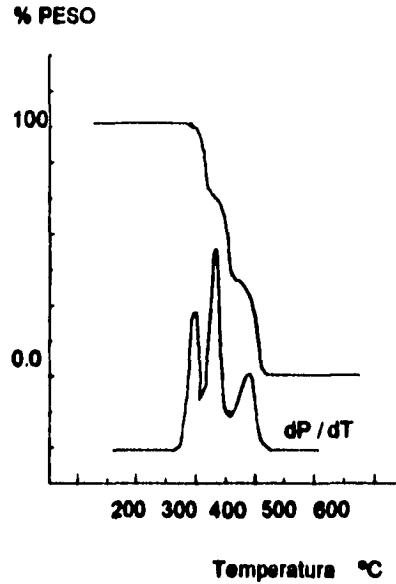


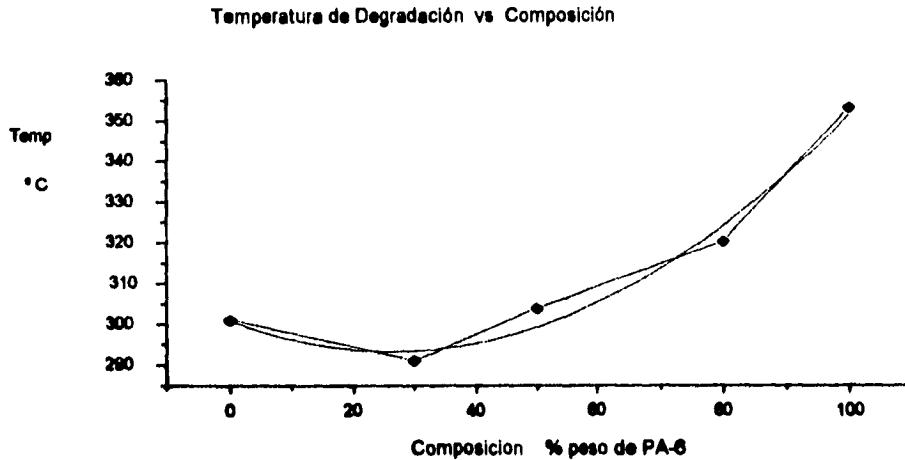
Fig. 6.9-4 DSC de APP  
Nylon modificado

Este análisis también nos permite cuantificar el consumo de PA-6 ya que nosotros conocemos la cantidad inicial de PA-6 que se utilizó como reactivo y la cantidad final al realizar el TGA. Los valores se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 6.9-5

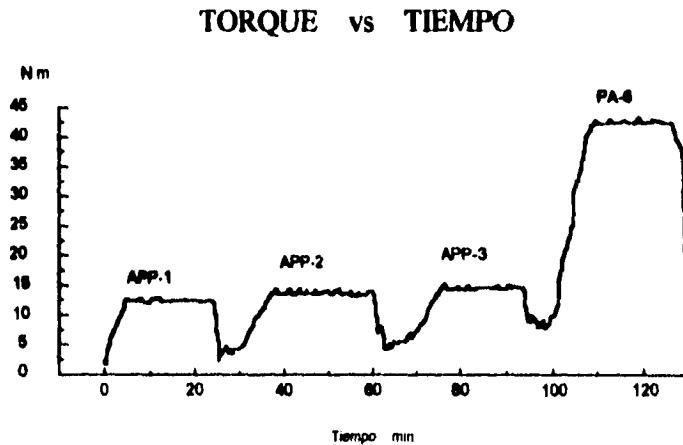
MUESTRA	Gramos iniciales de PA-6	Gramos finales de PA-6	Consumo % peso
APP -1	30	27	10.00
APP -2	50	42	16.00
APP -3	80	60	33.33

El comportamiento de la temperatura de degradación al cambiar la composición se presenta e la siguiente gráfica



Graf. 6.9-6 Sistema PA-6/EVOH % peso EVOH via etanol 33 % de conversión

Al procesar el material por extrusión se presenta el siguiente torque.



Graf. 6.9-7 Torque del proceso de extrusión temperatura de procesamiento 248 °C

Como se muestra en la gráfica el torque de extrusión disminuye considerablemente y esto facilita enormemente el proceso de extrusión. La muestra APP-3 maneja una

temperatura de 250 °C y 100 R.P.M. sin problemas de apelmasamientos o rechazos. Se pueden producir películas de espesor inferior a 2mm sin condiciones específicas para los rodillos como en el caso de PA-6.

**6.9.1 PRUEBAS MECANICAS**

	<b>PRUEBAS MECÁNICAS TENSIÓN</b>	Hoja : _____ Fecha : _____
Operador : Adrián Palma Pardinez Identificación de la muestra: APP Tipo de Interface : Data System Adapter	Instituto de Investigaciones en Materiales Circuito Exterior , C. U.	Instron Corporation Serie IX Automated Materials Testing System 1.07

**Parámetros de prueba de la Máquina**

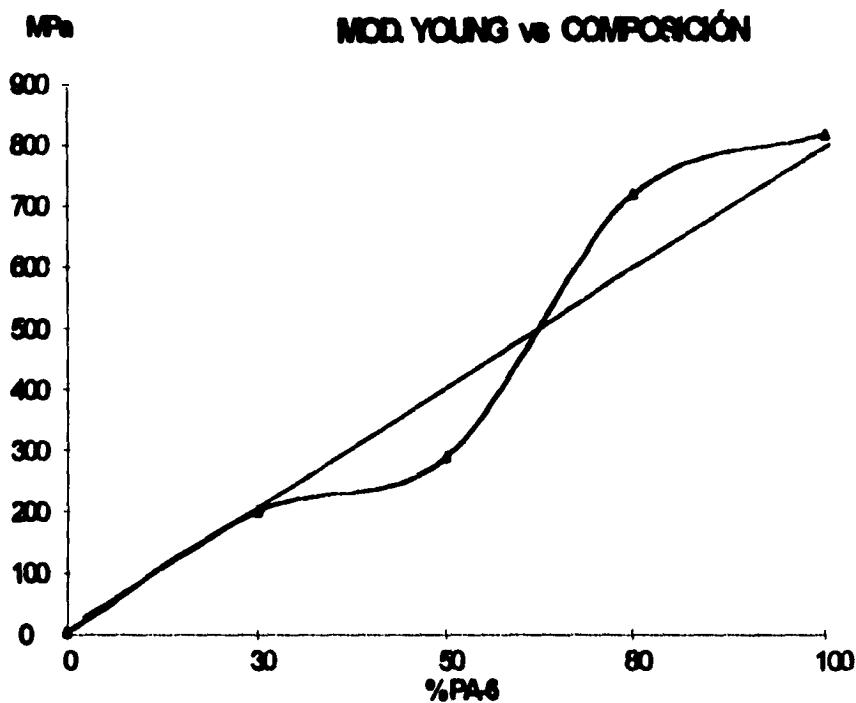
Velocidad de muestra : 18.21 pts/s  
 Velocidad de Cabezal : 100.0 mm/min  
 Escala total de carga : 500.0 Kg

**Tipo de Muestra : ASTM**

Humedad (%) : \_\_\_\_\_  
 Temperatura °C : \_\_\_\_\_

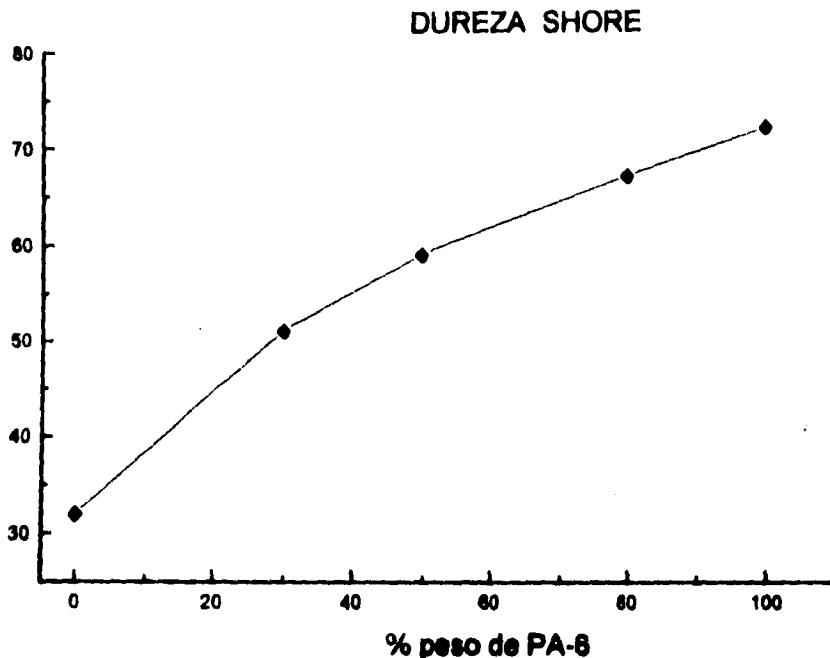
Muestra No	Displcment at Peak (mm)	% Strain at Peak (%)	Load at Peak (KN)	Stress at Peak (MPa)	Displcment at Break (mm)	% Strain at Break (%)	Load at Break (KN)	Stress at Break (MPa)	Load at 0.2% Yield (KN)
APP-1	53.51	305.8	.1343	21.02	54.23	309.9	.1336	20.92	.0635
APP-2	21.47	122.7	.1308	22.66	25.15	143.7	.1277	22.18	.0807
APP-3	9.81	56.11	.2273	40.72	31.65	180.9	.1601	28.77	.1672
PA-6	58.09	331.9	.3849	66.97	58.53	334.4	.3927	62.76	.1888

Muestra No	Stress at 0.2% Yield (MPa)	Young's Modulus (MPa)	LASE 1% (KN)	LASE 2% (KN)	EASL .5 KN (%)	EASL 2.5 KN (%)	Energy to Break Point (J)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
APP-1	9.92	201.3	.0133	.0255	----	----	5.904	67.13
APP-2	13.53	289.1	.0175	.0333	----	----	2.790	31.98
APP-3	29.86	716.3	.0392	.0795	----	----	6.109	70.06
PA-6	33.16	814.2	.0427	.0845	----	----	27.03	312.10



Graf. 6.9-8 Sistema PA-6 / EVOH % peso EVOH vía etanol 33 % de conversión

Observando la gráfica, el comportamiento del sistema PA-6 / EVOH tiene dos zonas bien definidas. De la composición 0 a 70 % en peso de PA -6 el módulo se encuentra por debajo del comportamiento ideal y despues de esta composición el módulo está por encima del valor del comportamiento ideal.



Graf. 6.9-8 \* Sistema PA-6 / EVOH % peso EVOH vía etanol 33% de conversión

Si comparamos el sistema APP-3 con el polímero PA-6 tenemos lo siguiente :

**Desventaja:**

De acuerdo a los parámetros mecánicos tenemos una pérdida de un 12% en tenacidad

**Ventaja :**

Se obtiene un 25 % en ahorro de energía para procesar el polímero de acuerdo al decremento en su  $\Delta H$  de fusión.

Al procesarlo se tiene un margen mayor en R.P.M. y no hay problemas en la extrusión.

\* Dureza Shore, escala arbitraria de 0 a 100., Equipo PTC Mod 307 L., Norma ASTM 2240 - 75

## **CAPITULO VII**

### **7.1 CONCLUSIONES.**

**La modificación de polímeros vía extrusión reactiva ( o sea, utilizando un extrusor como reactor químico ) es un método que permite funcionalizar polímeros en estado fundido. En comparación con la tecnología convencional de polimerización, el procesamiento reactivo es un nuevo método de producción para plásticos de ingeniería ( o de alta especificación ).**

**Este método presenta las siguientes ventajas:**

- **Procesamiento sin solventes, que conduce a bajar el consumo de energía y contamina menos el ambiente,**
- **Proceso capaz de controlar la morfología física y química para crear un nuevo polímero con características distintas de aquellos convencionales.**

**En el presente trabajo se llevó a cabo la hidroxilación parcial o funcionalización del copolímero etilen vinil acetato presentando las siguientes ventajas como compatibilizante:**

- **Incremento en modulo de Young en el intervalo de 15 a 30 % de conversión**
- **Incremento en la temperatura de degradación al incrementarse la conversión**
- **Incorporación de un grupo reactivo ( hidroxilo ).**

**El proceso de extrusión reactiva se llevó a cabo en un extrusor de doble husillo contra-rotatorio cuya capacidad de mezclado tiene las siguiente ventajas:**

- **La capacidad de mezcla permite incorporar a los diferentes materiales uniformemente en un menor tiempo en comparación al extrusor de un solo husillo.**
- **Esta capacidad de mezcla permite modificar el perfil de temperatura con variaciones considerables sin temor a la degradación del polímero.**
- **El extrusor contra-rotatorio presenta una mayor eficiencia en la extracción de volátiles o gases de proceso no deseados.**

La incorporación del grupo hidroxilo al copolímero EVA, permite la formación de mezclas miscibles.

Con poliestireno se observa una reacción clásica del anhídrido maleico con el grupo OH mejorando sus propiedades mecánicas al incrementarse el tiempo de residencia para una misma composición.

En el caso de mezclas con la poliamida 6 se registran cambios importantes.

Si comparamos APP-3 ( 80 % nylon / 20 % EVOH ) con el polímero PA-6 ( nylon puro ) tenemos las siguientes conclusiones :

---

<b>Desventaja :</b>	<b>Ventaja :</b>
<b>De acuerdo a los parámetros mecánicos tenemos una pérdida de un 12 % en tenacidad</b>	<b>Se obtiene un 25 % en ahorro de energía para procesar el polímero de acuerdo al decremento en su <math>\Delta H</math> de fusión. Al procesarlo se tiene un margen mayor en variaciones en velocidad del extrusor . No se presentan problemas en la extrusión.</b>

---

Aunque disminuyen ligeramente las propiedades de la poliamida con la adición de EVA-OH, sin embargo, con pequeñas cantidades es posible aumentar la procesabilidad con el consecuente ahorro de energía.

## APENDICE :

Aqui se presenta información de como se lleva a cabo el control en el proceso de extrusión reactiva.

Para simular el gasto de salida en el equipo se utilizó un programa en lenguaje basic que incorpora las expresiones citadas en el capitulo dos. El cual corrige con datos experimentales la pérdida de gasto por presión  $Q_{pl}$  y la pérdida de gasto por fileta  $Q_{fl}$ .

El programa es utilizado en la hidroxilación del copolímero EVA que inicialmente trabaja con las constantes cineticas obtenidas en el proceso por lotes con fines de predicción de la conversión al procesar el copolímero a diferentes R.P.M.

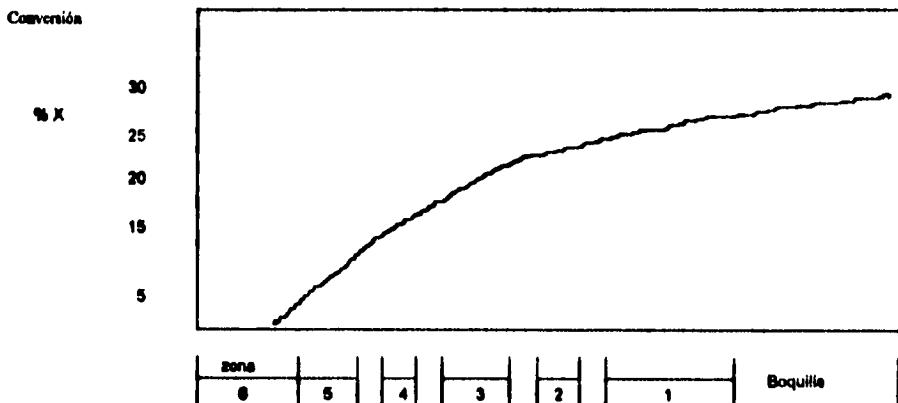


Fig A-1 La figura muestra el perfil del grado de conversión a lo largo del extrusor y boquilla  $T= 180^{\circ}C$  y 32 R.P.M

```

90 REM **** EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO CONTRA-ROTATORIO IW-1000 ***
100 CLS:REM ***** FLUJO EN ZONA ( 1 ) *****
110 DIM QC(50),N(50),QPL(50),QFL(50),QCL1(10),QCL4(10),PV(50),UA(50),
    UB(50),US(50),OP(50),QCL(50),QT(50),UZ(50),TR(50),CX(50)
120 FOR I=1 TO 9
130 ' ***** VALORES DE GEOMETRIA DE EXTRUSOR *****
140 DM=2.4:W=.741:B=.34036:TETA=22.9/57.2965:R=DM/2
150 H=.0195:HO=.0093:S=2.59:AF=20/57.3:CL=.0475:E=.185:LC=.4
160 N(I)=5*I
170 ' *** DATOS EXPERIMENTALES (PRESION/VISCOSIDAD) ***
180 PV(1)=17:PV(2)=31:PV(3)=42:PV(4)=55:PV(5)=67:PV(6)=122:
    PV(7)=131:PV(8)=150:Z=10
190 PV(9)=17:PV(10)=31:PV(11)=42:PV(12)=55:PV(13)=67:PV(14)=122:
    PV(15)=131:PV(16)=150:Z=10
200 ' *** GASTO FACTOR GEOMETRICO ( Qc ) ***
210 QC(I)=3.1416*DM*COS(TETA)*B*W*N(I)
220 ' *** PERDIDAS POR CALANDREO ( Qcl ) ***
230 UA(I)=N(I)*3.1416*DM
240 UB(I)=N(I)*3.1416*(DM-H):US(I)=UA(I)+UB(I)
250 OP(I)=-((3/4)*3.1416*PV(I)*2*R*HO/NO**3*(3*QC(I)/4*(S/2-(B*TAN(AF)
    )-UB(I)*HO))
260 QCL(I)=W*H*US(I)-2*W**3/3*PV(I)
270 ' *** PERDIDAS POR PRESION ( Qpl ) ***
280 QPL(I)=W*B**3/(12*Z)*PV(I)
290 ' *** PERDIDAS POR FILETA ( qfl ) ***
300 QFL(I)=1/2*N(I)*3.1416*DM*SEN(TETA)*CL*LC+LC*CL**3/(12*E)*PV(I)
310 REM *** GASTO TOTAL ***
320 QT(I)=QC(I)-QCL(I)-QPL(I)-QFL(I)
330 REM **** TIEMPO DE RESIDENCIA ***
340 UZ(I)=1/2*3.1416*DM*COS(TETA)*N(I)
350 TR(I)=870/UZ(I)
370 GOTO 430
380 LOCATE 3, 2:COLOR 10,3:PRINT" R P M ";TAB(12);"Q C ";TAB(21);
    "QCL";TAB(31);"QPL";TAB(46);"QFL";TAB(65);"Q TOTAL":COLOR 10,1
390 LOCATE 3+1,5:PRINT N(I);TAB(9);QC(I);TAB(19);QCL(I);TAB(29);
    QPL(I);TAB(46);QFL(I);TAB(65);QT(I)
400 LOCATE 13, 2:COLOR 11,3:PRINT" R P M ";TAB(12);"Q C ";
    TAB(21);"TR";TAB(31);"CONVERSION %X";TAB(46);"Q TOTAL":COLOR 10,1
410 LOCATE 14+1,5:PRINT N(I);TAB(9);QT(I);TAB(19);TR(I);TAB(33);
    CX(I);TAB(46);QT(I)
420 NEXT I
430 ' ***** SOLUCION ECUACION CINETICA *****
432 X=.01
440 IN=.0001
450 GOSUB 550:FX1=FX
460 X=X+IN
470 GOSUB 550:FX2=FX
480 FX2=FX:X=X-IN
500 DFX=(FX2-FX1)/IN:X=X-FX1/DFX
510 E=FX1
520 IF ABS(E)>.01 THEN GOTO 450
530 REM RESULTADO X
540 CX(1)=X:GOTO 380
550 X1=19.184:X2=-.8467:K1=.0026712:K2=.006925:
    FX=1/(X1-X2)*2.3*LOG((X2*(X1-X))/(X1*(X2-X)))-((K1-K2)*TR(I))
: RETURN

```

Tabla de resultados generada por el programa:

Utiliza  $k_1$  y  $k_2$  del proceso por lotes

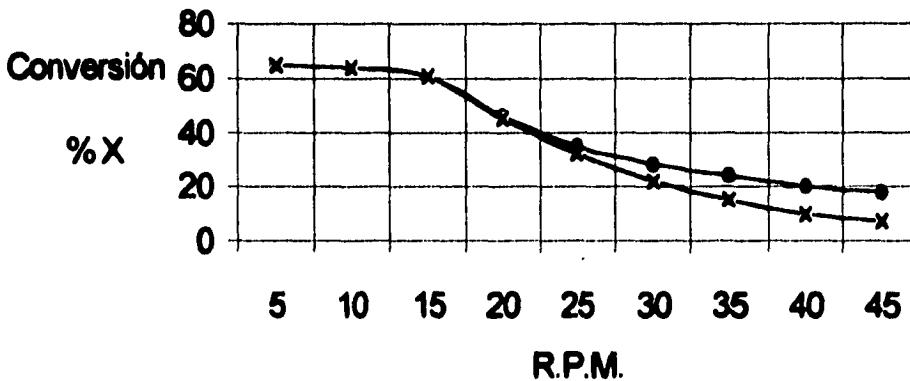
R.P.M	Qc $cm^3$	Qcl $cm^3$	Qpl $10^3 cm^3$	Qfl $10^4 cm^3$	Q Total $cm^3$	Tiempo de residencia min	Conversión % X
5	8.758	1.084	4.139	3.28	7.669	50.10	67
10	17.517	2.169	7.547	5.98	15.339	25.05	67
15	26.275	3.254	10.22	8.11	23.009	16.70	67
20	35.034	4.339	13.39	10.62	30.680	12.52	46
25	43.793	5.424	16.31	12.93	38.350	10.02	35
30	52.551	6.509	29.70	23.55	46.010	8.35	28
35	61.310	7.594	31.89	25.29	53.681	7.15	24
40	70.069	8.679	36.52	28.96	61.350	6.26	20

Utiliza  $k_1$  y  $k_2$  del proceso continuo

R.P.M.	Qc $cm^3$	Qcl $cm^3$	Qpl $10^3 cm^3$	Qfl $10^4 cm^3$	Q Total $cm^3$	Tiempo de residencia min	Conversión % X
5	8.758	1.084	4.139	3.28	7.669	50.10	62
10	17.517	2.169	7.547	5.98	15.339	25.05	62
15	26.275	3.254	10.22	8.11	23.009	16.70	38
20	35.034	4.339	13.39	10.62	30.680	12.52	27
25	43.793	5.424	16.31	12.93	38.350	10.02	21
30	52.551	6.509	29.70	23.55	46.010	8.35	17
35	61.310	7.594	31.89	25.29	53.681	7.15	14
40	70.069	8.679	36.52	28.96	61.350	6.26	12

Como se observa en la gráfica existe una desviación entre las curvas de conversión al incrementar la velocidad del equipo. La curva  $\bullet$  ----- es generada por el programa utilizando las constantes cinéticas obtenidas en el proceso por lotes. La curva  $\times$  ----- es generada por el programa utilizando constantes cinéticas obtenidas del proceso continuo.

### CONVERSIÓN vs R.P.M



Graf A -1 La grafica muestra la conversión de la hidroxilación del copolimero EVA en el proceso de extrusión. Curva teorica  $\bullet$  ----- donde  $k_1$  y  $k_2$  se determinaron en el proceso por lotes y la curva  $\times$  ----- registrada en el proceso de extrusión reactiva.

Las constantes cinéticas  $k_1$  y  $k_2$  son determinadas a partir de valores de conversión obtenidos del proceso continuo, presentando los siguientes valores  $k_1 = 5,362 \text{ E-2 l}^* \text{mol-1}^* \text{min-1}$  y  $k_2 = 2,9011 \text{ E-2 l}^* \text{mol-1}^* \text{min-1}$ .

El valor de las constantes incorporan el efecto de disminución de transferencia de calor al incrementar la velocidad de proceso.

**BIBLIOGRAFÍA**

- 1.- S. Bruce Brown, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 21., 409 - 435 (1991)
- 2.- M.Lambla, J.Druz and A Bouiloux., *Polymer Engineering and Science*, 27, 1221 ( 1987 )
- 3.- Rolando Barbucci, Manuela Bevenuti et. al, *Makromol. Chem.*, 193, 2979-2988 (1992)
- 4.- Yasuhiko Mori, Hiroshi Sumi, et.al, *Macromolecules.*, 27, 1051-1056 (1994)
- 5.- Ivan Hudoc , M.M.Sain and Vera Suñova., *Journal of Applied Polymer Science.*, 49, 425-433 (1993)
- 6.- M. Xantos and S.S Dagli, *Polymer Engineering and Science.*, 31, No 13, 929-935 (1991)
- 7.- Pravin L. Shah., *Polymer Engineering and Science.*, 34, No 9, 759-764 (1994)
- 8.- M.J. Modic and L.A. Pottick., *Polymer Engineering and Science.*, 33, No 13, 819-826 (1993)
- 9.- Tae Oan Ahn , Chang Kee Kim. et. al., *Polymer Engineering and Science.*, 30, No 6, 341-349 (1990)
- 10.- Byung Kyu Kim and Young Min Lee, *Polymer.*, 34, No 10, 2075 - 2081 ( 1993 )
- 11.- A. Pavendiskas. W.R. Cluet and S.T Balke., *Polymer Engineering and Science.*, 31, No 5, 365- 375 (1991)
- 12.- Giovanni Rizzo and Giuseppe Spadaro., *Polymer Engineering and Science.*, 24, No 1, 264-267 (1994)
- 13.- A. Pavendiskas, W.R. Cluet and S.T. Balke., *Polymer Engineering and Science.*, 29, No 15, 993-1003 (1989)
- 14.- D. Suwanda and S.T. Balke., *Polymer Engineering and Science.*, 33, No8, 445 - 465 (1993)
- 15.- Norman G. Gaylord, *Chemtec* 435-440 July (1989)
- 16.- B.Siadat, M. Malone and S. Middleman., *Polymer Engineering and Science.*, 19, No 11, 787- 794 (1979)
- 17.- Tadamoto Sakai., *Advances in Polymer Technology.*, 11 No 2, 99-108 (1992)
- 18.- A.J.H. Brasz , *Makromol Chem Symp.*, 22 237- 251 (1988)
- 19.- Tellez Schmill Rodolfo. "Determinación de la viscosidad extencional para polimeros fundidos", Tesis U.N.A.M. (1994)
- 20.- *Fundamentals of polymer Engineering*, S. Middleman, McGraw-Hill, New York, 1977.
- 21.- *Twin Screw Extrusion*, James L. White, Hanser, New York, 1990.