

7
2e



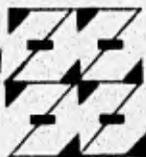
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**ESTUDIO DE RECICLADO DE
POLIETILENTEREFTALATO POR
EXTRUSION**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
EDGAR GABRIEL CERVANTES SANTANA

**U.N.A.M.
FES
ZARAGOZA**



EN HOMAJE A
DE NUESTRA REFLEXION

MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA

OF/IQ/JU/082/022/96

C. EDGAR GABRIEL CERVANTES SANTANA
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, les comunico que la Jefatura a mi cargo ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE: DR. SERGIO TREJO MARTINEZ
VOCAL: DR. OCTAVIO MANERO BRITO
SECRETARIO: ING. EDUARDO VAZQUEZ ZAMORA
SUPLENTE: M. en C. CELESTINO MONTIEL MALDONADO
SUPLENTE: ING. GERMAN PEREZ MORALES

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 5 de julio 1996



ING. JOSE BENJAMIN RANGEL GRANADOS
JEFE DE LA CARRERA

AGRADECIMIENTOS:

A mis padres

Gracias por estar siempre a mi lado y apoyarme en mis estudios.

A mis hermanos

Por su cariño y apoyo.

A la familia Santana Lepe

Por su apoyo a lo largo de toda mi carrera.

A los compañeros de la generación 91

Por todos los momentos compartidos y por su valiosa amistad.

al Dr. José A. Barrera Godínez

Gracias por su invaluable amistad, su tiempo y su confianza en mí.

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por la buena formación profesional que brinda a sus estudiantes.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales

Por haberme brindado la oportunidad de usar sus instalaciones y haberme apoyado económicamente en la realización de esta tesis.

Al Dr. Octavio Manero Brito

por los invaluable consejos y por su valiosa asesoría.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín

Por su apoyo y motivación, y por su supervisión técnica.

Al Ing. Alfredo Maciel Cerda

Por su apoyo en la evaluación de propiedades mecánicas.

Al Quím. Miguel Ángel Canseco Martínez

Por su apoyo en la evaluación de propiedades térmicas y de espectroscopía.

Al Quím. Carmen Vázquez Ramos

Por su apoyo en la evaluación de propiedades térmicas.

Al Dr. Sebastián López Romero

Por su apoyo en la evaluación de propiedades Ópticas.

Al H. Jurado

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

Dra. Mirna Estrada, Dr. Luis Cedeño, Ing. Antonio Sánchez, Juan Hernández, Sául Castañeda, Javier Avella, Verónica Salas, Antonio, Edgar, Ricardo, Félix Mtz., Gerardo Cedillo, Emilio, Bernardo, Edmundo, Carlos, Vero y Paty.

RESUMEN

El presente trabajo primeramente hace un estudio bibliográfico del reciclado de Polietilentereftalato (PET) por extrusión. Las mezclas realizadas con PET reciclado son para modificar propiedades como procesabilidad, propiedades mecánicas y ópticas. El PET reciclado sufre amarillamiento, y disminución de sus propiedades debido a la degradación. En el presente trabajo se realizan estudios de mezclas de Polietileno de baja densidad (PEBD) y Etilvinilacetato (EVA) con PET reciclado para tratar de mejorar las propiedades como procesabilidad y propiedades mecánicas, también con el uso de hule butilacrilato (BAC) usado como tercero para mejorar la compatibilidad de las mezclas de EVA y PEBD con PET reciclado y a su vez en mezclas de binarias PET reciclado y BAC como modificador de impacto. Mezclando BAC con una amina (1,4-diaminociclohexano) hizo que las mezclas tanto binarias como ternarias tuvieran una mayor homogeneidad que puede ser atribuida a la extrusión reactiva formándose grupos reactivos amida.

También se realizan mezclas con Policarbonato para modificar tanto sus propiedades mecánicas como ópticas. Para disminuir la degradación del PET se realiza un estudio de aditivos comerciales (recyclostab e irganox) que son antioxidantes fenólicos tipo fosfito. En estos estudios se encontró que el Policarbonato modifica las propiedades del PET reciclado en forma favorable por el proceso de extrusión reactiva formándose grupos éster/carbonato en el proceso que favorecen la miscibilidad de estas mezclas. Las propiedades ópticas (transmitancia e índice de amarillamiento) fueron ligeramente mejores en las mezclas con policarbonato y el uso de aditivos pero muy inferiores que el PET virgen.

Objetivos

Este trabajo tiene como objetivo los siguientes puntos:

- **Caracterización del extrusor de doble husillo.** Para lo cual es necesario elaborar las curvas de operación para los materiales utilizados, usando dos boquillas (ranura y capilar).
- **Investigar la posible compatibilidad del Polietilentereftalato con otros polímeros.**
- **Búsqueda de aditivos que ayuden a disminuir la degradación del PET.**
- **Posibilidad de hacer compatibles mezclas de polímeros mediante la adición de un tercero llamado comúnmente "injerto" que sea compatible con el PET y con el segundo polímero.**
- **Analizar la compatibilidad de las mezclas y la forma en la cual se lleva a cabo el mezclado.**
- **Medir las propiedades Mecánicas y Ópticas de las mezclas de PET y de la adición de aditivos.**
- **Analizar la posibilidad de haber obtenido una reacción, en la mezcla de polímeros mediante extrusión reactiva.**

Contenido

Lista de Figuras	5
Lista de Tablas	10
1 Introducción	13
2 Revisión de la literatura	15
2.1 Historia del PET	15
2.2 Introducción del PET	15
2.2.1 Retención de la viscosidad intrínseca.	19
2.2.2 Generación de acetaldehído.	20
2.2.3 Transparencia.	20
2.2.4 Sistema de dos Etapas.	21
2.2.5 Sistema de una Etapa.	21
2.2.6 Cristalinidad	22
2.2.7 Morfología	23
2.2.8 Aplicaciones del PET	23
2.3 Introducción sobre el reciclado del PET	24
2.3.1 Limpieza, colección y separación.	25
2.3.2 Breve historia del Reciclado	27
2.3.3 Historia del Reciclado de PET	27
2.4 Degradación	27
2.4.1 Antioxidantes y compuestos similares	28
2.5 Humedad	29
2.5.1 Absorción de Humedad.	30
2.5.2 Eliminación de Humedad por el Proceso de Difusión.	31
2.5.3 Equipo de Secado.	32

2.5.4	Implicaciones Prácticas	34
2.5.5	Humedad retenida en el Granulado seco	35
2.6	Análisis de Propiedades	35
2.6.1	Espectroscopía del Infrarrojo (IR)	36
2.6.2	Análisis termodinámico	37
2.6.3	Análisis termogravimétrico	37
2.6.4	Descripción de Propiedades Mecánicas	38
2.6.5	Propiedades Ópticas	40
3	Estudio de Mezclado y Extrusión	43
3.1	Estudio de Mezclas	43
3.1.1	Teoría de Mezclado	45
3.1.2	Mezclado	49
3.2	Estudio sobre extrusión	49
3.2.1	Extrusor de husillo simple	50
3.2.2	Extrusores de doble husillo	51
3.2.3	Extrusión Reactiva	54
4	Desarrollo Experimental	57
4.1	Materias Primas	57
4.2	Análisis térmico	58
4.3	Procesamiento	58
4.4	Propiedades Mecánicas	59
4.5	Mezclado	60
4.6	Espectroscopía Infrarroja	61
4.7	Propiedades Ópticas	61
4.8	Parte Experimental	62
4.8.1	PET virgen y PET reciclado	62
4.8.2	Mezclas PET reciclado con Polietileno de Baja densidad	63
4.8.3	Mezclas de PETR con Etilen-vinil-acetato	65
4.8.4	Mezclas PETR con Policarbonato	66
4.8.5	Mezclas de PETR reciclado con Butilacrilato	66
4.8.6	PETR con Aditivos	66
5	Caracterización del extrusor	70
5.1	Diagramas de Operación del Extrusor de doble husillo	70
5.2	Reología	88

5.2.1	Reología Capilar	88
5.2.2	Viscosidades en boquilla de ranura	94
5.2.3	Comparación con los datos obtenidos por las curvas del extrusor	96
6	Resultados y Discusión	100
6.1	PET virgen (PETV) y PET reciclado (PETR)	100
6.1.1	Análisis térmico	100
6.1.2	Propiedades Mecánicas	103
6.2	Mezclas de PETR con PEBD	104
6.3	Propiedades Mecánicas	104
6.3.1	Análisis térmico	111
6.4	Mezclas de PETR-EVA	114
6.4.1	Propiedades Mecánicas	114
6.4.2	Análisis térmico	120
6.5	Mezclas de PETR con Policarbonato	122
6.5.1	Propiedades Mecánicas	122
6.5.2	Análisis térmico	127
6.5.3	Espectros de Infrarrojo de mezclas PETR-PC	129
6.6	Sistema PETR-BAC	130
6.6.1	Propiedades Mecánicas	130
6.6.2	Análisis térmico	140
6.6.3	Espectroscopía Infrarroja de mezclas PETR-BAC	142
6.7	Aditivos	143
6.7.1	Propiedades Mecánicas	143
6.7.2	Análisis térmico	144
6.7.3	Espectros de Infrarrojo de Aditivos	146
6.8	Propiedades Ópticas	147
7	Conclusiones	149
	Apéndices	150
A	Termogramas	151
B	Espectros de Infrarrojo	159

CONTENIDO

4

Bibliografía

163

Lista de Figuras

2.1	Cristalinidad de Termoplásticos	22
2.2	Hidrólisis del PET	30
2.3	Absorción de Humedad del PET	31
2.4	Influencia de la Temperatura sobre la humedad absorbida	32
2.5	Efecto de la forma del granulado, secado del PET	33
2.6	Efectos de Temperatura de secado	34
2.7	Relación entre caída de viscosidad y humedad retenida	35
2.8	Gráfica típica de un CDB en donde se ilustra los tres efectos térmicos posibles	38
2.9	Gráfica de un CDB de un polímero donde se muestran los diferentes calores y temperaturas que se pueden interpretar	39
2.10	Prueba a la tensión con una probeta en forma de mordazas	40
2.11	Diferentes curvas de Esfuerzo-Deformación	41
3.1	Características principales de un extrusor de husillo simple	52
4.1	Extrusor de doble husillo	60
4.2	Molde para pruebas Mecánicas	60
4.3	Máquina Instron	61
4.4	Mezclador Banbury	62
5.1	Flujo por calandreo	71
5.2	geometría de un husillo simple	76
5.3	Gráfica de Gasto másico en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza abierta	77
5.4	Gráfica de Gasto en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza cerrada (PEBD)	82

5.5	Gráfica de Gasto en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza cerrada (Polipropileno)	83
5.6	Gráfica de Gasto en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza cerrada (PET)	84
5.7	Gráfica de la presión en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza cerrada (boquilla capilar)	85
5.8	Gráfica de la presión en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza cerrada (ranura)	86
5.9	Diagrama de Operación para el Polietileno (PEBD) en boquilla capilar	87
5.10	Diagrama de Operación para el Polipropileno en boquilla capilar	88
5.11	Diagrama de Operación para el PET en boquilla capilar	89
5.12	Diagrama de Operación para el Polietileno (PEBD) en ranura	90
5.13	Diagrama de Operación para el Polipropileno en ranura	91
5.14	Diagrama de Operación para el PET en ranura	92
5.15	Gráfica de Viscosidad en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a partir de $K'o$	93
5.16	Gráfica de Viscosidad en función de la velocidad de corte (γ) a partir de $K'o$	94
5.17	Gráfica de Viscosidad vs. Velocidad de corte para PEBD en capilar	97
5.18	Gráfica de Viscosidad vs. Velocidad de corte para PP en capilar	97
5.19	Gráfica de Viscosidad vs. Velocidad de corte para PET en capilar	98
6.1	Termograma de diversos tipos de PET: (1) PETV, (2) PET amorfo, (3) PETR.	101
6.2	Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PEBD	105
6.3	Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PEBD	106
6.4	Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PEBD	106
6.5	Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-PEBD	107
6.6	Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-PEBD	108

6.7	Gráfica de resistencia a la ruptura para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-PEBD	109
6.8	Gráfica de Torque para mezclas de PETR y PEBD	110
6.9	Termogramas de mezclas PETR-PEBD: (1) PETR-PEBD, (2) PETR-PEBD-BAC, (3) PETR-PEBD-BANH	113
6.10	Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-EVA	115
6.11	Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-EVA	115
6.12	Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-EVA	116
6.13	Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-EVA	117
6.14	Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-EVA	117
6.15	Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-EVA	118
6.16	Gráfica de Torque de mezclas de PETR-EVA	119
6.17	Termogramas de mezclas PETR-EVA: (1) PETR-EVA, (2) PETR-EVA-BAC, (3) PETR-EVA-BANH	121
6.18	Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PC	123
6.19	Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PC	124
6.20	Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PC	125
6.21	Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-PC	127
6.22	Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-PC	128
6.23	Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PC	129
6.24	Gráfica de Torque de mezclas PETR-PC	130
6.25	Termogramas de mezclas PETR-PC: (1) con POB, (2) <i>Recy</i> , (3) <i>Ti</i>	131
6.26	Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección longitudinal de mezclas de PETR-BAC	132

6.27	Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección longitudinal de mezclas de PETR-BAC	133
6.28	Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección transversal de mezclas de PETR-BAC	133
6.29	Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección transversal de mezclas de PETR-BAC	135
6.30	Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección transversal de mezclas de PETR-BAC	136
6.31	Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección transversal de mezclas de PETR-BAC	136
6.32	Gráfica de Torque vs. velocidad de giro de mezclas PETR-BAC	139
6.33	Gráfica de Torque de mezclas PETR-BAC	139
6.34	Termogramas para la mezcla PETR-BAC: (1) BAC 3 %, (2) BAC 7 % (3) BAC 12 %, (4) BANH 7 %	141
6.35	diferencia de espectros IR de PETR-BAC y PETR-BAC con amina	142
6.36	Termogramas de PETR con Aditivos: (1) Recyclostab, (2) Irganox	145
A.1	ATG del PET reciclado	151
A.2	ATG del PET virgen	152
A.3	Termograma del PET reciclado	152
A.4	Termograma del PET virgen	153
A.5	Termograma de PETR-PEBD-BAC	153
A.6	Termograma de PETR-PEBD-BANH	154
A.7	Termograma de PETR-EVA-BAC	154
A.8	Termograma de PETR-EVA-BANH	155
A.9	Termograma de PETR-PC con <i>POB</i>	155
A.10	Termograma de PETR-PC con <i>Ti</i>	156
A.11	Termograma de PETR-BAC	156
A.12	Termograma de PETR-BANH	157
A.13	Termograma de PETR con <i>Recyclostab</i>	157
A.14	Termograma de PETR con <i>Irganox</i>	158
B.1	Infrarrojo de PETR-BAC	159
B.2	Infrarrojo de PETR-BAC con amina	160
B.3	Infrarrojo de PETR-PC	160

B.4	Infrarrojo de PETR-PC con isopropóxido de titanio	161
B.5	Infrarrojo de PETR	161
B.6	Infrarrojo de PETR con recyclostab	162
B.7	Infrarrojo de PETV	162

Lista de Tablas

4.1	Características de las resinas utilizadas	58
4.2	Especificaciones del Extrusor de doble husillo TW-100 Haake Rheocord 90	59
4.3	Perfiles de Temperatura y velocidad de giro en R.P.M en el extrusor de doble husillo	63
4.4	Perfiles de Temperatura y velocidad de giro en R.P.M para las mezclas PEBD-PETR	64
4.5	Mezclas de PET reciclado con PEBD	67
4.6	Perfiles de Temperatura y velocidad de giro en R.P.M para las mezclas PETR-EVA	67
4.7	Mezclas de PET reciclado con EVA	68
4.8	Perfiles de Temperatura y velocidad de giro en R.P.M para las mezclas PC-PETR	68
4.9	Perfiles de Temperatura y velocidad de giro en R.P.M para las mezclas BAC-PETR	69
4.10	PET reciclado y Aditivos	69
5.1	Diferentes pendientes obtenidas para los diferentes polímeros utilizados, a cabeza abierta	78
5.2	Poliétileno de Baja Densidad (PEBD) con tipo de boquilla capilar: Dimensiones $D = .05$ pulgadas y longitud de $L = 1$ pulgadas	78
5.3	Polipropileno con tipo de boquilla capilar: Dimensiones $D = .05$ pulgadas y longitud de $L = 1$ pulgadas	79
5.4	Poliétilentereftalato con tipo de boquilla capilar: Dimensiones $D = .05$ pulgadas y longitud de $L = 1$ pulgadas	79

5.5	Polietileno de Baja Densidad (PEBD) con tipo de boquilla en ranura: Dimensiones de salida, largo, ancho y espesor 14.3, 10.16 y 0.14 cms.	80
5.6	Polipropileno con tipo de boquilla en ranura: Dimensiones de salida, largo, ancho y espesor 14.3, 10.16 y 0.14 cms.	80
5.7	Polietilentereftalato con tipo de boquilla en ranura: Dimensiones de salida, largo, ancho y espesor 14.3, 10.16 y 0.14 cms.	81
5.8	Diferentes pendientes obtenidas para los diferentes polímeros utilizados, a cabeza cerrada	81
5.9	Valores de las constantes P_0 y n para los diferentes polímeros utilizados	82
5.10	Tabla de valores de C para cada polímero	83
5.11	Tabla de valores de K'_0 en $psi - seg$ para cada polímero	85
5.12	Tabla de valores de K_0 en $psi - seg$ para cada polímero	86
5.13	Tabla de valores n	98
5.14	Tabla de valores K	99
6.1	Datos obtenidos a partir del CDB y ATG para PET	102
6.2	Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal de distintos tipos de PET	103
6.3	Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal de distintos tipos de PET	103
6.4	Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal de los compuestos puros	104
6.5	Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal de los compuestos puros	107
6.6	Elongación de Mezclas con PEBD	110
6.7	Datos obtenidos de CDB para mezclas PETR y PEBD	112
6.8	Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal de los compuestos puros	114
6.9	Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal de los compuestos puros	116
6.10	Elongación de Mezclas con EVA	118
6.11	Datos obtenidos de CDB para las mezclas PETR-EVA	121
6.12	Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal de los compuestos puros	122

6.13 Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal de los compuestos puros	126
6.14 Elongación de Mezclas PETR-PC	126
6.15 Datos obtenidos de CDB para las mezclas PETR-PC	128
6.16 Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal de los compuestos puros	130
6.17 Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal de los compuestos puros	134
6.18 Elongación de Mezclas PETR-BAC	137
6.19 Datos obtenidos a partir del CDB para BAC	141
6.20 Torque a diferentes concentraciones de aditivos en Joules (Nm)	143
6.21 Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal para distintos aditivos agregados al PETR	143
6.22 Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal para distintos aditivos agregados al PETR	144
6.23 Datos obtenidos a partir del CDB para PETR con aditivos	145
6.24 Propiedades Opticas de distintos tipos de PET	148

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años se ha incrementado el interés por reciclar los desperdicios plásticos como vía idónea para solucionar los problemas ambientales que estos causan. De los plásticos ha tomado especial interés el Polietilentereftalato (PET), que es reciclado a partir de botellas para bebidas carbonatadas. Los desperdicios de PET han llegado a ser uno de los materiales reciclables más valiosos debido a sus características como polímero de ingeniería con un buen nivel de propiedades, alto consumo y un amplio rango de aplicaciones [1]. La producción de botellas de PET en México esta creciendo rápidamente a un ritmo de 15% anual [13] [14].

El principal problema que se ha encontrado a la hora de procesar el PET reciclado es la degradación resultado de la presencia de humedad retenida y otros contaminantes como adhesivos y PVC, la generación de compuestos ácidos a las temperaturas de procesamiento, el rompimiento de cadenas moleculares que dan como resultado pesos moleculares más bajos y más alta cantidad de grupos hidroxílicos y carboxílicos [1]. Además de que sufre de otros tipos de degradación tal como la degradación mecánica, fotodegradación y termodegradación lo que provoca una escisión homolítica y forman peróxidos inestables que a su vez producen hidróperóxidos. Debido a que los mecanismos son muy similares, esto las hace difícil de distinguir por métodos analíticos [18] [19]. En la degradación se forman varias especies químicas que contribuyen al amarillamiento del polímero tales como hidroxilatos que se encuentran en equilibrio con quinonas por el mecanismo redox y también estilbenoquinonas [17].

Lo que se ha desarrollado para el reciclado del PET ha sido la despolime-

rización del polímero por descomposición química, dando especies monoméricas y polioles para la repolimerización. DuPont hizo una patente en donde usa una solución acuosa de hidróxido de Sodio en Etilenglicol al 90% a 150 °C a presión atmosférica para obtener disodio tereftalato en un 95.7% y ácido tereftálico, el ácido tereftálico es purificado para reaccionar con Etilenglicol (EG) y volver a obtener PET. También el PET reciclado reacciona con el EG y un catalizador (benzensulfonato) para dar bis-hidroxietyl tereftalato (BHET).

Otra forma de tratar el reciclado del PET es usarlo sin reprocesamiento, este se usó en donde no se demandan un mejoramiento en las propiedades del PET. Estas incluyen aplicaciones como fibras y tiras industriales. Otra opción, la cual está poco desarrollada es el procesar el reciclado de PET por extrusión/repletización en donde mediante el adecuado desarrollo de mezclas y aditivos se pueden obtener propiedades de alta calidad, este método presenta costos de operación bajos y una vez obtenida una buena mezcla mediante investigación y estudio su forma de procesamiento resulta sencilla.

El desarrollo y estudio de mezclas poliméricas representan un sector creciente en la ingeniería de polímeros, debido a su vasta aplicación en la industria. La tendencia actual ya no es sólo obtener las mezclas desde un reactor, sino mediante la fusión de materiales primarios (homo o copolímeros) en equipos de proceso tales como extrusores. Al mezclar diferentes tipos de homopolímero o copolímeros, es posible producir materiales con propiedades mejoradas e incluso diferentes a la de los polímeros originales.

Por lo anterior el presente trabajo tiene como objetivo tratar de mejorar las propiedades del PET reciclado haciendo un estudio de mezclas poliméricas y aditivos por el proceso de extrusión. El estudio consiste en caracterizar las mezclas poliméricas y aditivos para poder analizar que propiedades son modificadas en forma favorable.

Capítulo 2

Revisión de la literatura

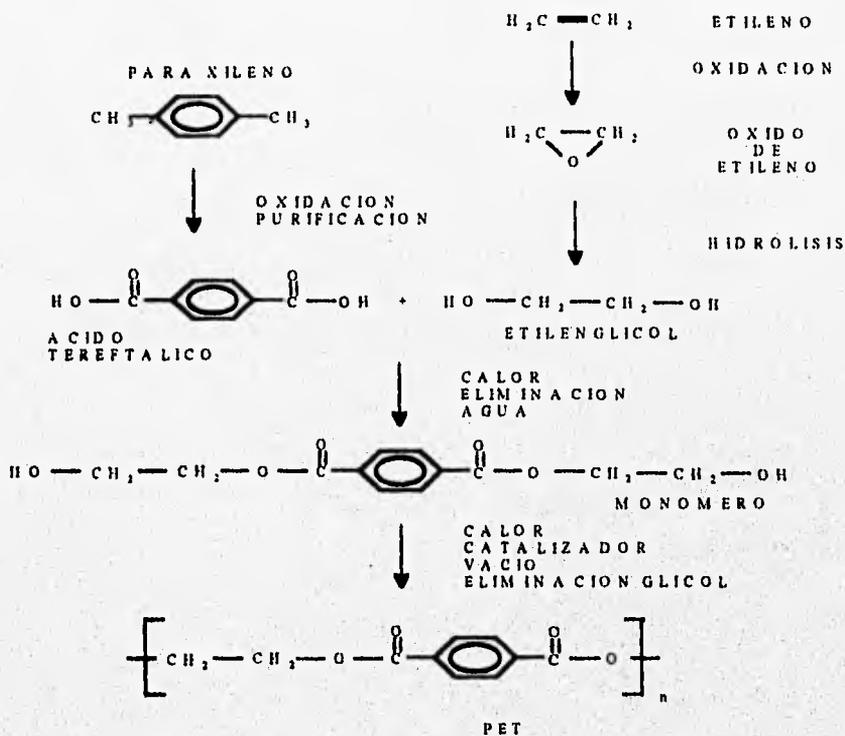
2.1 Historia del PET

El PET ha sido conocido desde hace muchos años como el constituyente de las fibras poliéster y era sólo conocido como fibra. La primera muestra de esta fibra fue desarrollada por una pequeña compañía Inglesa en 1941. Las investigaciones de este poliéster empezaron en Europa y Estados Unidos después de la segunda guerra mundial. En los cincuenta su investigación fue basada solamente en textiles (Dacron de DuPont y Terylen de ICI). En 1962 Goodyear introdujo el primer poliéster para la fabricación de llantas, y fue sólo a finales de los sesenta y principios de los setenta que los poliésteres fueron desarrollados específicamente para paquetes, películas, láminas, recubrimientos y botellas.

2.2 Introducción del PET

El PET se obtiene de una condensación polimérica derivada del ácido tereftálico (TPA) ó dimetil tereftalato (DMT) y Etilenglicol (EG). La polimerización ocurre por calentamiento de este sistema, típicamente con catalizador de antimonio, y como subproductos agua y metanol. La reacción del ácido y el glicol se muestra en la ecuación 2.1.

(2.1)



Acido Tereftálico: El ácido tereftálico se elabora totalmente en México a partir del paraxileno, materia prima que produce Petróleos Mexicanos (PEMEX) quien abastece a los fabricantes de México.

Monotetilen Glicol: El reactivo limitante en la reacción de esterificación para la producción de Poliéster es el Monoetilen-Glicol, que se obtiene a partir del Oxido de etileno que produce también PEMEX.

Nótese que esta es una reacción reversible. En dirección hacia la derecha la polimerización ocurre por esterificación, y en la dirección reversible, la despolimerización ocurre por hidrólisis (reacción hacia la izquierda). Los copolíesteres los cuales son producidos comercialmente para reducir la cristalinidad del PET, son hechos por un reemplazo de una porción de TPA ó EG con otro ácido dibásico, glicol ó ambos.

La reacción de condensación tiene lugar en dos etapas. Primero, un precursor con bajo peso molecular se forma, el cual es entonces transesterificado para formar un producto con alto peso molecular grado resina. El peso molecular de este polímero se estima a partir de su viscosidad intrínseca, que está entre 0.58 y 0.67 dl/g a esta etapa.

En los setenta, la industria observó que era necesario un mayor peso molecular para ser utilizado como contenedor y debería tener una viscosidad intrínseca > 0.7 dl/g. Esto se logró por la polimerización en un reactor grado poliéster fuera de la reacción de la fase de fundido por un proceso llamado "estado sólido". Diferentes usos requieren diferentes pesos moleculares de PET. Este proceso es meramente usado para botellas.

El camino más simple para la obtención del PET es la reacción de esterificación del ácido tereftálico con el etilenglicol formando un monómero (*bis - β - hidroxietil tereftalato*) el cual se somete a una policondensación para obtener un polímero de cadena larga que contiene cerca de 100 unidades repetidas. Mientras que la reacción de esterificación tiene lugar con la eliminación del agua como subproducto, la fase de policondensación que se efectúa en condiciones de alto vacío, libera una molécula de glicol cada vez que la cadena se alarga por unidad repetida.

Conforme la cadena va alargándose, existe un aumento en el peso molecular, el cual va acompañado por un aumento en la viscosidad de la masa y otras ventajas asociadas, proporcionando así una mayor resistencia mecánica [6].

La calidad del polímero depende de la calidad de su monómero y dado que no es práctico purificar el monómero de tereftálico, la pureza química de su inmediato precursor es de gran importancia. En este contexto, el etilenglicol

no presenta problema, pero el ácido tereftálico, al ser un sólido limita la elección de la tecnología de purificación. Una vez que la longitud de cadena es suficientemente larga, el PET se extruye a través de un dado de orificios múltiples para obtener un espagueti que se enfría y una vez semisólido es cortado en un peletizador y se obtiene así el granulado. Este granulado presenta las siguientes características:

1. Es amorfo.
2. Posee un alto contenido de acetaldehído.
3. Presenta un bajo peso molecular.

Esto limita su uso para la fabricación de botellas, por lo cual al granulado se le hace pasar por una última fase, que se conoce como polimerización sólida, en donde el granulado se calienta en una atmósfera inerte. Esto hace que se mejoren estas tres propiedades en forma simultánea, lo cual se refleja en una mayor facilidad y eficiencia del secado y moldeado de la preforma o bien durante la producción y la calidad de la botella misma. Las botellas son hechas a partir de la resina PET mediante un proceso llamado biorientación de preformas las cuales son moldeadas en equipos de inyección.

El moldeo de tales preformas consiste en la inyección del polímero fundido en la cavidad del molde en la que una vez llena, es enfriada rápidamente para obtener así una pieza con excelente transparencia, libre de deformaciones y una magnífica exactitud dimensional lo cual es esencial para obtener botellas de buena calidad. El proceso de inyección puede ser dividido en las siguientes fases:

1. Secado del granulado hasta lograr que el contenido de humedad sea menor de 40 ppm.
2. Fusión del polímero en un equipo de inyección utilizando de preferencia un husillo que esta diseñado especialmente para PET, aunque un husillo convencional, de longitud 20:D y una relación de compresión de 3:1 puede ser útil.
3. Inyección del material dentro de las cavidades del molde, que normalmente es de colada caliente.

1. Enfriado rápido del material dentro del molde para obtener piezas transparentes.
5. Apertura del molde y expulsión de las preformas.

Los parámetros a controlar durante el moldeo por inyección de la preforma son [6]:

- Retención de la Viscosidad Intrínseca.
- Generación mínima de Acetaldehído.
- Transparencia de la preforma.

2.2.1 Retención de la viscosidad intrínseca.

La viscosidad intrínseca (VI) es una medida indirecta del peso molecular, o sea, del tamaño promedio de moléculas del polímero. La viscosidad intrínseca del PET es de 0.76 ± 0.02 dl/g que corresponde aproximadamente a 125 unidades repetidas por molécula y un peso aproximado de 24000 g/mol. Cualquier disminución en la viscosidad del polímero en su paso de granulado a preforma, significará una reducción del peso molecular. Bajo condiciones controladas de secado y moldeo, la pérdida de viscosidad no deberá ser mayor de 0.03 dl/g. Cualquier pérdida superior a este nivel trae como consecuencia un detrimento en la transparencia de la preforma debido a un incremento en la velocidad de cristalización acarreado la pérdida de las propiedades mecánicas del envase, particularmente la resistencia al impacto y a la carga vertical aplicada sobre la tapa.

La pérdida de viscosidad es debida a una degradación hidrolítica ocurrida durante el estado de fusión, que es donde el agua a niveles superiores de 40 ppm. tiene una acción destructiva sobre el polímero.

Una segunda causa da la caída de la VI es la degradación térmica durante la fusión del polímero para inyectarlo. De ahí que se debe emplear un perfil de temperaturas de moldeo y velocidades de corte de lo más suave posible que permitan la obtención de preformas claras, transparentes y libres de distorsión.

2.2.2 Generación de acetaldehído.

El acetaldehído (CH_3CHO) se genera en pequeñas cantidades durante el proceso de fusión del PET; la cantidad de agua presente no influye en la generación de acetaldehído. Durante la fabricación del polímero, el nivel de acetaldehído se puede controlar, entregando un producto al mercado con un contenido de 3 ppm como máximo. El acetaldehído se genera por la degradación térmica de las moléculas de PET durante la fusión, por lo que tiene una relación directa con la historia térmica del polímero.

2.2.3 Transparencia.

La transparencia de la preforma está relacionada directamente con el grado de cristalización del polímero, es decir, el PET es transparente cuando tiene una estructura molecular amorfa; será lechoso cuando está cristalizado. Cuando el PET se encuentra a una temperatura entre los 85 °C y los 250 °C, las moléculas tienden a alinearse para formar una estructura cristalina.

La velocidad de cristalización es muy lenta en ambos extremos de este intervalo y es más rápida en el centro, o sea entre 140 °C y 180 °C. En el punto más alto de la curva de cristalización, alrededor de 165 °C, el PET alcanza un grado visible de cristalinidad en menos de un minuto, de tal manera que el polímero debe ser enfriado dentro de la cavidad del molde lo más rápido posible.

Dado que la conductividad térmica del PET es relativamente baja, el contenido de calor en el centro de la pared de la preforma es el principal contribuyente para tener una determinada cristalinidad en la pieza. La tecnología actual del moldeo por inyección está limitada a un espesor máximo de 4 mm aproximadamente.

La temperatura de la masa durante el moldeo por inyección tiene un efecto significativo en la transparencia de la preforma. Mientras más elevada sea la temperatura se tendrá una mayor cantidad de cristalitas fundidos, sin embargo, no se puede elevar la temperatura en forma indiscriminada ya que se corre el riesgo de generar una cantidad indeseable de acetaldehído.

Lo mismo sucede con la VI, ya que entre mayor sea el peso molecular del polímero existe una menor tendencia a la cristalización pero debido a que se requiere una mayor temperatura de fusión se ve incrementada la generación de acetaldehído.

Las botellas de refresco a partir de PET se fabrican a partir de dos sistemas diferentes de instalaciones:

1. Sistema de dos Etapas.
2. Sistema integral o de una Etapa.

2.2.4 Sistema de dos Etapas.

En este sistema, la primera etapa consiste en hacer una preforma en un equipo de inyección, el cual deberá tener ciertas características especiales para que pueda procesar al PET y obtener de él un rendimiento óptimo en cuanto a sus propiedades físicas y de transparencia. Sin embargo, en los equipos convencionales de inyección también puede ser procesado el material mediante un ligero acondicionamiento del equipo obteniendo preformas de calidad.

Los moldes deben ser de colada caliente cuando se trata de elevados niveles de producción y deberán tener un sistema de refrigeración muy eficiente. Estos moldes suelen tener desde 16 hasta 96 cavidades; una vez que las preformas están lo suficientemente frías para que no se deformen o se peguen entre sí, son expulsadas y posteriormente enviadas a donde se localice el equipo de soplado, el cual puede estar en la misma planta o en cualquier otro lugar.

La segunda etapa del proceso consiste en calentar las preformas hasta una temperatura tal que puedan ser estiradas y sopladas.

2.2.5 Sistema de una Etapa.

En este sistema, el molde de la preforma y el soplado de la misma para obtener la botella, se realizan en una sola máquina, es decir, los procesos de inyección y soplado están integrados en una misma unidad, por lo que es necesario sacar las preformas de la máquina para que puedan ser sopladas y llevadas a su forma y tamaño definitivo.

Debido a que el PET absorbe humedad, requiere de un proceso de secado antes de ser moldeado por inyección. Existen en el mercado equipos de secado de aire deshumidificado fabricados especialmente para PET.

Aplicación de la base.

Las botellas que van a contener bebidas con CO_2 , como refrescos, agua mineral, sidra o cerveza, deben estar diseñadas de tal manera que puedan soportar hasta cinco volúmenes de bióxido de carbono. Esto significa que deberán tener un fondo que soporte dicha presión sin deformarse; los diseños más empleados para tal efecto son el de forma esférica en la base y los de fondo petaloide. Para poder parar las botellas de forma esférica se hace necesaria la utilización de bases que pueden ser de polietileno o polipropileno. Aplicadores de dichas bases a la botella se encuentran disponibles en el mercado y están diseñadas para poderlos integrar a las máquinas sopladoras.

2.2.6 Cristalinidad

La cristalinidad es una propiedad importante que afecta el comportamiento de los plásticos. Estos nunca cristalizan por completo, ya que no se llegan a orientar todas las cadenas del polímero. La cristalinidad de los plásticos consiste en millares de pequeñas ramificaciones de regiones cristalinas rodeadas o no por material amorfo, tal como se muestra en la figura 2.1.

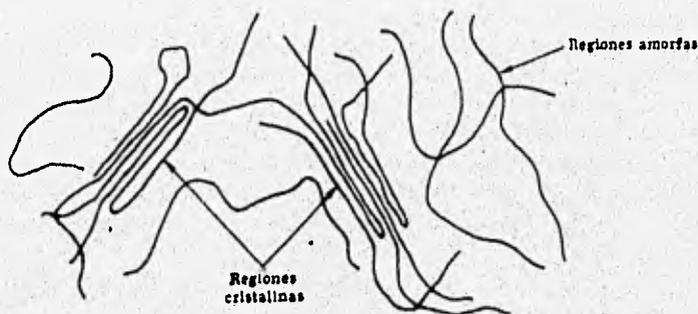


Figura 2.1: Cristalinidad de Termoplásticos

En base a este concepto, se puede decir que los polímeros lineales pueden cristalizar con más facilidad que los ramificados.

2.2.7 Morfología

El PET es una molécula lineal que existe también en estado amorfo ó en estado cristalino. En el estado cristalino, las moléculas están organizadas en forma de regiones cristalinas que se extienden no más que unos cuantos cientos de unidades de angstroms. El máximo nivel de cristalinidad que puede lograrse probablemente no es más del 55%. La cristalinidad en las botellas de refresco es normalmente cerca del 25%. El PET producido por estado sólido llega del reactor en forma cristalina. Las moléculas en estado amorfo o cristalino pueden ser orientadas uniaxialmente o biaxialmente. En este caso, la orientación incrementa la tensión del PET, porque la orientación a deformación inducida regularmente genera alguna cristalinidad [3].

El PET amorfo es preparado por un rápido enfriamiento de la resina moldeada a una temperatura de 260 °C a una temperatura por debajo de la temperatura de transición de 73 °C. Por otro lado un enfriamiento lento en la resina de moldeo producirá un polímero cristalino. Los que reciclan el PET y producen pellets por extrusión, normalmente producen polímero cristalino. Los pellets del PET cristalino son preferibles para procesado, las cuales normalmente se secan antes de usarse. Las resinas de PET amorfo tienden a ser blandas y pegajosas a altas temperaturas de secado, formando grumos y adiriéndose a las paredes de la unidad de secado.

El grado de cristalización del PET es de gran importancia en el procesado. Una gran cristalinidad afecta a la claridad del producto y la procesabilidad. Sin embargo el tamaño de los cristales es lo suficientemente pequeño para minimizar la dispersión, y la claridad puede ser lograda a pesar de la cristalinidad del polímero. La industria ha aprendido como controlar el grado de cristalización, y el procesado del PET usando pequeñas cantidades de comonomeros. Muchas resinas de PET usadas para hacer botellas contienen pequeños porcentajes de un segundo monómero de glicol.

2.2.8 Aplicaciones del PET

Las aplicaciones que tiene el PET son:

- *Películas* como en cintas para computadora, cintas magnéticas, películas para rayos X, para fotografía, litografía.
- *Fibras* como textiles, almohadas, bolsas para dormir etc.

- *Laminado* como bandejas, tazas, ampolletas etc.
- *Botellas*

Actualmente casi el 50 % del PET es utilizado para la fabricación de botellas, en donde el 72 % corresponde a las botellas para bebidas refrescantes.

2.3 Introducción sobre el reciclado del PET

El reciclado requiere de cuatro elementos [7]:

1. Colección.
2. Clasificación de los materiales.
3. Demanda de las materias primas para fabricar un producto.
4. Mercado y Clientes para el producto.

Los plásticos constituyen alrededor del 8% en peso de los desechos municipales pero representan el 20% en volumen, de este último porcentaje las botellas representan la tercera parte. En los Estados Unidos el PET representa el material para reciclar más valioso después del Aluminio [7]. En Latinoamérica los desechos plásticos representan el 5% del total de basura y entre un 30 y 40% en volumen.

Estudios realizados sobre la generación de basura en el D.F. señalan que se generan entre 1200 a 2200 toneladas diarias de desechos plásticos de los cuales el 42% se emplean en la industria del empaque [4].

Du Pont estima que para construir una planta de resina PET esta costaría entre 1.25 y 1.5 dólares por libra mientras que para la resina de reciclado le costaría 0.15 por libra. El reciclado de PET a partir de botellas de refresco, aún a medianos volúmenes de producción resulta ser un proyecto rentable, esta rentabilidad se ve incrementada al incrementarse los volúmenes a procesar, mientras que para reciclar el PET a partir de otras aplicaciones se requieren de grandes volúmenes de producción para poder llegar a ser rentable [30]. En los Estados Unidos (1990) el mercado de las aplicaciones del PET reciclado era principalmente para fibras con un 78 % seguidos por cintas y aleaciones ó compuestos con un 7 %.

2.3.1 Limpieza, colección y separación.

La principal fuente del reciclado del PET son las botellas de bebidas. Los procesos que suelen aplicarse para el lavado de las botellas son:

1. Remoción de etiquetas.
2. Separación de otros componentes por flotación.
3. Lavado cáustico.
4. Remoción de aluminio.

Las botellas ya desetiquetadas son molidas, después son suspendidas en agua en un tanque de flotación a temperatura ambiente, los plásticos son separados por diferencia de densidades, los componentes que suelen separarse son: Polietileno de Alta Densidad, Polipropileno, o Etilen-Vinilacetato (EVA). Después las hojuelas obtenidas del molido son lavadas en sosa cáustica y surfactantes para remover el Etilen-Vinilalcohol (EVOH) y (EVA) que se encuentran como adhesivos. El último paso en el proceso de lavado es la separación de aluminio si existe. Para este proceso se usa un separador electrostático.

Uno de los grandes desafíos asociados a la incorporación del PET reciclado grado botella es la heterogeneidad química del PET. Esta heterogeneidad es debida a las diferentes tecnologías usadas por diferentes empresas que se dedican a la fabricación del PET y de las botellas. Las dos rutas comerciales para producir PET involucran la esterificación directa de ácido tereftálico con etilenglicol (EG) o la transesterificación de dimetiltereftalato con EG, seguida de una policondensación. Mientras que ambos procesos producen el mismo polímero, las variaciones en la cantidad y tipo de catalizador usado en el proceso, dan diferentes tipos de PET que repercuten en su posterior reciclaje.

Existen varias tecnologías para el reciclado del PET que son:

1. PET sin reprocesamiento.
2. Extrusión/Repetitización.
3. Glicolisis/Repolimerización.

4. Reversión de las materias primas/Repolimerización.

El uso del PET reciclado sin un reprocesamiento ha sido aplicado a la producción de materiales que no requieren mejoras en las propiedades del PET. Por otro lado el PET puede ser convertido en sus materias primas originales bajo apropiadas condiciones. El proceso usado para regenerar los materiales iniciales involucra una reacción de solvólisis, la cual determina la naturaleza de los productos obtenidos. Las reacciones comúnmente más usadas para este propósito son:

1. Metanólisis.
2. Hidrólisis.
3. Glicólisis.

La metanólisis involucra la completa despolimerización del PET reciclado para producir Dimetiltereftalato (DMT) y Etilenglicol (EG). El DMT puede ser separado por destilación y recristalización para producir DMT grado polímero. El EG generalmente se vende para otros propósitos como anti-congelante. Similarmente la hidrólisis puede resultar una total despolimerización del PET reciclado usando agua, junto con un catalizador ácido o básico, produciendo ácido tereftálico (TA) y EG. Este proceso es menos favorable debido a las dificultades asociadas con la purificación del TA. El proceso de Glicólisis difiere ligeramente de los dos procesos anteriores, en que no se lleva a cabo la formación de una especie química discreta sino que más bien se forma un oligómero que es el bis(2-hidroxiethyl)tereftalato (BISHET). La cantidad de BISHET y los oligómeros producidos dependen de la cantidad de EG adicionales a las condiciones de reacción.

Entre estas dos formas presentadas para darle uso al PET reciclado existe también otra tecnología de reprocesado que es la extrusión del PET reciclado seguido por repeletización. Este proceso proporciona un grado de purificación para remover impurezas que no se pueden fundir por filtración y que pueden ser usadas para preparar el polímero el cual puede ser convertido en una buena calidad de botellas por moldeo por inyección para usarse en botellas que no sean para alimentos.

2.3.2 Breve historia del Reciclado

El reciclado de plásticos surgió poco después de fabricarse los termoplásticos sintéticos. Los fabricantes observaron que muchos termoplásticos podrían ser molidos y mezclados con material virgen y volver a ser moldeados. Los productores de resinas empezaron a producir grandes cantidades de plásticos lo cual se traducía en más desperdicio plástico. Durante la década de los setenta el precio del plástico subió su costo debido a las crisis petroleras lo que incremento el interés por el reciclado [2].

2.3.3 Historia del Reciclado de PET

El reciclado del PET a partir de botellas de refresco empezó poco después de su introducción en 1977 en los Estados Unidos debido a que en algunos estados de la Unión Americana las leyes exigían depósitos para tirar botellas. El incremento sobre el reciclado no fue mucho durante la década de los ochentas y fue hasta finales de los ochentas y principios de los noventas en donde se incrementó considerable el reciclado de PET en ese país [2]. En México las botellas a partir de PET fueron puestas al mercado en 1985 hechas a partir de la resina Tercel que empezó a fabricar Celanese Mexicana. En años posteriores ésta tuvo otras aplicaciones como en salsas y jarabes. En México existen muy pocas compañías que se dedican al reciclado del PET y algunas de ellas son las mismas que fabrican la resina como Celanese y Kodak.

2.4 Degradación

En el sentido químico clásico, el término degradación significa destrucción de la estructura; *Grassie* considera como significado, cualquier proceso que lleve deterioro de las propiedades. Hay dos tipos generales de procesos de degradación de polímeros, que aproximadamente corresponden a los dos tipos de polimerización. Reacciones de degradación por etapas y en cadena. *La degradación al azar*, es análoga a la polimerización por etapas. *Degradación por etapas o al azar*. En este caso la ruptura se produce en puntos al azar a lo largo de la cadena, dejando fragmentos que son usualmente grandes comparados con una unidad de monómero.

La despolimerización en cadena implica la liberación sucesiva de unidades de monómero a partir de un extremo de la cadena en una reacción de *despropagación* o que es esencialmente inversa a la polimerización en cadena que se da por radicales libres.

Estos dos tipos pueden ocurrir separadamente o en combinación, pueden ser iniciados térmicamente o por luz ultravioleta, oxígeno ozono u otro agente externo, y pueden ocurrir completamente al azar o con preferencia en los extremos de cadena o en otros enlaces débiles en la cadena.

Es posible diferenciar los dos procesos en algunos casos por un seguimiento del peso molecular del residuo como función del alcance de la reacción. El peso molecular cae rápidamente al irse produciendo la degradación, pero puede permanecer constante en la despolimerización de cadena, pues moléculas enteras son reducidas a monómero que escapa de la muestra residual como gas.

La resistencia a la interperie depende de una combinación de factores ambientales que incluyen la luz ultravioleta (UV), el agua, el ozono y las variaciones de temperatura. La luz UV es la que produce la ruptura de cadenas monoméricas que dan como resultado los efectos ambientales más pronunciados en los plásticos. La degradación del material toma varias formas en los diferentes plásticos:

1. Fragilidad-cuartheaduras.
2. Manchas blancas superficiales;
3. Cambios de color.
4. Variación de propiedades eléctricas etc.

Los polímeros saturados son más resistentes al ataque UV y del ozono que los no saturados, debido a que las dobles ligaduras de los polímeros no saturados reaccionan más fácilmente y causan oxidaciones y entrecruzamientos.

2.4.1 Antioxidantes y compuestos similares

Los antioxidantes son los ingredientes que con más frecuencia se utilizan como estabilizadores en los plásticos. Como la oxidación es un proceso en cadena de radicales libres, es de esperarse que las moléculas útiles serán aquellas

que combinen los radicales libres para dar especies estables que no continúen reaccionando. Las clases de antioxidantes que se usan con mayor amplitud, son los fenoles sustituidos y las diarilaminas. Supuestamente estos reaccionan con radicales RO_2 al ceder un hidrógeno y formar un radical bastante estable, el que también podría detener a un segundo radical al combinarse con RO_2 . También puede tener lugar la transferencia de electrones y las reacciones de adición al anillo. La toxicidad y las formación de color pueden ser dos consideraciones importantes en la selección de los antioxidantes.

2.5 Humedad

La absorción de humedad puede considerarse bajo dos aspectos; la tipo molecular y de porosidad, y esta última sólo tiene importancia en los polímeros de condensación (los fenólicos). La absorción de humedad está relacionada directamente con los átomos que constituyen al polímero. Esto permite establecer que:

1. El Carbono, el Hidrógeno y el Flúor tienen absorciones de humedad muy bajas.
2. El Oxígeno y el Cloro incrementan la absorción ligeramente.
3. El Nitrógeno aumenta la absorción de manera significativa.

Un requisito esencial para el procesamiento de la resina de polietileno tereftalato (PET), es el control cuidadoso del secado del material. El PET en forma sólida, absorbe humedad del medio ambiente (semejante a un desecante) y durante el almacenaje, la resina absorbe humedad hasta alcanzar el equilibrio. Este valor puede ser tan alto como 0.6% en peso, dependiendo de las condiciones del lugar donde sea almacenado. En la práctica el PET no absorbe niveles de humedad mayores a 0.2% en peso, si se mantiene en un lugar cubierto y durante periodos cortos de tiempo.

Sin embargo, para fabricar un buen producto de PET, se requiere reducir la humedad a menos de 0.004% (partes por millón) y de ser posible hasta 30 ppm, antes de inyectar el material.

La razón de esto, es que a temperaturas arriba del punto de fusión, el agua presente hidroliza rápidamente al polímero, reduciendo su peso molecular así como propiedades características.

La hidrólisis puede ocurrir en el sólido desde temperaturas tan bajas como 150 °C aunque a poca velocidad. A medida que la temperatura se incrementa, la velocidad de hidrólisis también aumenta, tal y como se muestra en la figura 2.2. Existe sin embargo, un límite de temperatura máxima de secado sin causar una caída excesiva de la viscosidad intrínseca. En la práctica, desde el punto de vista económico y de eficiencia, las mejores condiciones de secado se alcanzan entre 145 y 150 °C.

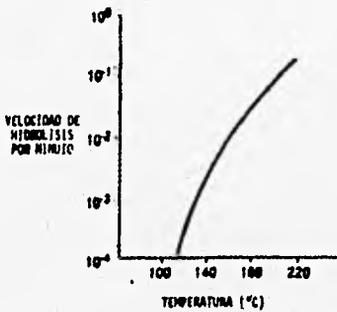


Figura 2.2: Hidrólisis del PET [6]

2.5.1 Absorción de Humedad.

Existe absorción de humedad del medio ambiente tan pronto como el granulado de PET sale del proceso final de su elaboración. La velocidad de absorción depende de cuatro factores para un tamaño específico. Estas son: tiempo, temperatura, humedad atmosférica (punto de rocío) y la cristalinidad del granulado. El PET amorfo absorbe humedad más rápido que el PET cristalino. En este sentido, la alta cristalinidad natural del PET (> 50%), confiere la reducción en la velocidad de absorción de humedad, bajo ciertas condiciones, como se muestra en la figura 2.3.

En la figura 2.4 se muestra la influencia de la temperatura y humedad del medio ambiente sobre la humedad absorbida así como la necesidad de tener cuidado con el almacenaje, el cual de preferencia debe ser bajo cubierta.

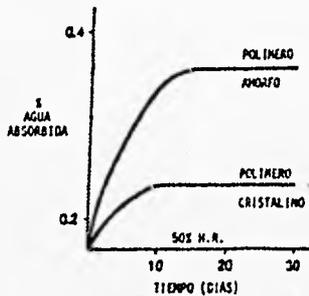


Figura 2.3: Absorción de Humedad del PET [6]

2.5.2 Eliminación de Humedad por el Proceso de Difusión.

El proceso inverso a la absorción, es el secado. En el caso de PET, la humedad contenida no sólo se encuentra en la superficie sino también absorbida por el granulado al introducirse en el interior de éste por difusión, de aquí que el secado del PET difiere de otros procesos, donde sólo la humedad superficial tiene que ser eliminada.

Debido a esta penetración de humedad, se requiere un tiempo relativamente largo de secado a temperaturas elevadas de operación. Por otro lado, la estructura y tamaño del granulado, influye en la velocidad del secado, siendo la forma cilíndrica del PET óptima para ayudar a la eliminación de humedad tal y como se indica en la figura 2.5.

Esto se debe a que el paso que controla el proceso de deshumidificación, es el de difusión de agua a través del granulado hasta su superficie el cual se puede minimizar con menor tamaño de granulado y con un diseño que aumente el área superficial de contacto del granulado con el aire de secado. Los otros dos tipos de transferencia de masa que ocurren en el secado son:

1. La transferencia de agua a través del sistema binario sólido/agua.
2. La difusión de vapor de agua dentro de la atmósfera o medio que la rodea.

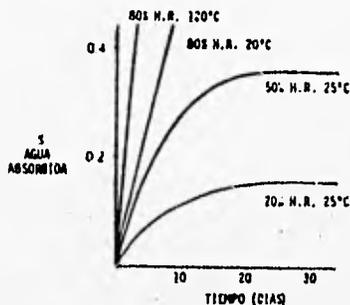


Figura 2.4: Influencia de la Temperatura sobre la humedad absorbida [6]

El poliéster seco y caliente puede ganar humedad a una velocidad de 5 a 10 ppm por segundo en contacto con aire ambiental, por lo que es esencial que el manejo de granulado seco se efectúe con el aire cuyo punto de rocío no sea mayor al que tiene el aire de secado.

2.5.3 Equipo de Secado.

El análisis hasta aquí efectuado sobre el secado de PET requiere de un equipo capaz de generar un gas (aire o nitrógeno) con un bajo punto de rocío, con control de temperatura utilizando un proceso mecánico que garantice una variación mínima de temperatura ente el granulado individual y el contacto efectivo gas/sólido. La selección puede ser entre una operación batch o en continuo. Los secadores tipo batch ya sea con cama fluidizada o por métodos rotatorios, tienen la desventaja de variar de batch a batch provocando cambios potenciales en las características del producto.

Además el costo del equipo es incrementado debido a la necesidad de adquirir en forma adicional la tolva de sostenimiento. Los secadores de proceso continuo tipo columna con movimiento vertical, son usados por algunas compañías, obteniendo buenos resultados en la operación así como en el costo. Los puntos esenciales en la selección de este tipo de secador son asegurar un buen flujo del polímero, distribución uniforme del gas a través del polímero y obtener un gradiente mínimo de temperatura entre la longitud y radio de

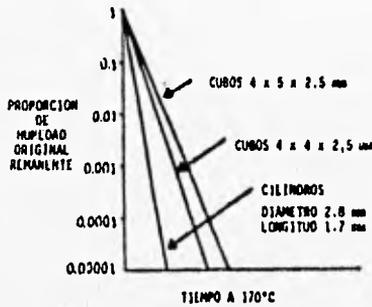


Figura 2.5: Efecto de la forma del granulado, secado del PET

la columna. Debido a que el PET está ya cristalizado, no se requiere de un precristalizador antes del secado tal como se requiere con el polímero amorfo. Requerimientos claves para un secado confiable.

1. La temperatura correcta de secado. La temperatura del granulado deberá estar entre 145 y 150 °C.
2. Temperatura correcta del aire de secado. Este no debe exceder de 180 °C, medido a la entrada del aire del secador.
3. Punto de rocío correcto del aire de secado. Este no deberá ser mayor de -30 °C, siendo recomendable en la práctica los valores menores o iguales a -40 °C, medido a la entrada del secador.
4. Adecuado flujo de aire de secado a través del granulado.
5. Tiempo de residencia del granulado (tiempo de secado). Se recomienda que el tiempo de residencia no sea menor a 4 horas siendo común trabajar entre 6 y 8 horas. El tiempo de secado teórico, puede ser calculado dividiendo la capacidad del secador (kg) entre la productividad de la máquina (kg/hr).

2.5.4 Implicaciones Prácticas.

Es importante tomar las debidas precauciones para el equipo de secado que se este usando y darle mantenimiento. Las fallas en el equipo pueden provocar un mal secado. De esta forma, un flujo de gas con bajo punto de rocío es normalmente utilizado, el cual además de mantener un diferencial en la presión parcial del agua entre la fase sólida y gaseosa, también provee de la transferencia de calor requerido en la deshumidicación. De los tres tipos de transferencia de mas involucrados, el de difusión resulta ser el que controla el proceso debido a que es el que se efectúa a mucho menor velocidad.

Otros parámetros que influyen en la velocidad de secado son la humedad y temperatura del gas utilizado tal y como se indica en la figura 2.6 en donde se observa un incremento de la velocidad a temperaturas elevadas. Este resultado sin embargo, no es suficiente para suponer que se tienen las mejores condiciones de operación en el secado del material.

La influencia de la humedad y temperatura del gas de secado es mucho más complejo teniendo efectos significativos sobre la estructura química y propiedades finales de la resina debido a una degradación potencial del material por los procesos térmicos y de hidrólisis.

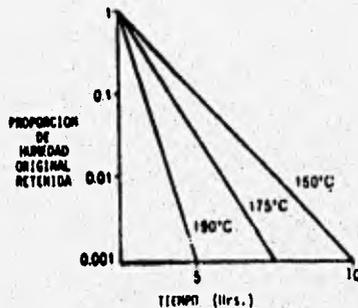


Figura 2.6: Efectos de Temperatura de secado

2.5.5 Humedad retenida en el Granulado seco.

La importancia de la eliminación de humedad, es mostrada mediante un cálculo teórico en donde se obtiene la pérdida de VI (Viscosidad Intrínseca) de 0.01 casi en forma instantánea, por cada 16 ppm de humedad retenida en PET fundido. Esta relación se muestra en la figura 2.7.

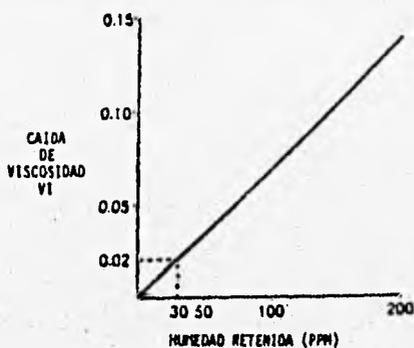


Figura 2.7: Relación entre caída de viscosidad y humedad retenida

2.6 Análisis de Propiedades

La estructura química de los polímeros tiene un gran efecto sobre sus propiedades. En estudios de estructura-propiedades ha sido conveniente clasificar las propiedades en aquellas que implican deformaciones grandes y pequeñas.

Las propiedades que implican deformaciones grandes, dependen principalmente de la naturaleza de la cadena larga de los polímeros y de la configuración global de sus cadenas, factores importantes para este grupo de propiedades, son el peso molecular y su distribución, la ramificación de la cadena, y la categoría con ella relacionada de sustitución en las cadenas laterales.

Las propiedades que implican deformaciones pequeñas están influidas, primordialmente, por los factores que determinan la manera cómo los átomos de la cadena interactúan a pequeñas distancias. La capacidad de los polímeros para cristalizar, establecida mediante consideraciones de simetría

y efectos estéricos, tiene aquí una gran importancia, como la tienen la flexibilidad de los enlaces de la cadena y el número, naturaleza y separación de los grupos polares.

En los polímeros cristalinos, la naturaleza del estado cristalino introduce otro conjunto de variables que influyen sobre las propiedades mecánicas. Estas variables incluyen la naturaleza de la estructura cristalina, el grado de cristalinidad, el tamaño y número de esferulitas y la orientación.

2.6.1 Espectroscopía del Infrarrojo (IR)

La espectroscopía del infrarrojo sirve para identificar los tipos de estructura y los enlaces químicos, tales enlaces C-C, C=C, anillos etc. Cada tipo de enlace absorbe ciertas longitudes de onda de luz IR con un amplio intervalo de longitudes de onda y la porción transmitida se registra en una gráfica. El análisis IR se usa para ayudar a identificar compuestos orgánicos, comprobar el grado de reacción y como prueba de control de calidad.

Los átomos que constituyen una molécula están en constante vibración. Cuando el número de átomos en una molécula excede de 10 o más, el número de modos posibles de vibración se vuelve muy grande. Existen tablas donde se reportan las posiciones de algunas bandas características de absorción. Aunque estas son valiosas al analizar los espectros, a menudo se puede saber mucho considerando al espectro completo como si fuera una huella digital. De esta manera se pueden identificar con rapidez los homopolímeros más comunes por simple comparación con espectros estándar. Los copolímeros, terpolímeros y las mezclas traen complicaciones, aunque los espectros pueden ser simplemente aditivos. Además de usarse en la identificación de polímeros desconocidos y de la estimación de las cantidades de comonomeros, impurezas o grupos en los extremos de la cadena de los polímeros, con algunas modificaciones el análisis infrarrojo se usa para medir la orientación de grupos específicos en los polímeros cristalinos. Las reacciones químicas de los polímeros pueden seguirse por la aparición o desaparición de grupos funcionales tales como grupos oxigenados en la oxidación o de grupos oxihidrilo libres que se originan por hidrólisis.

2.6.2 Análisis termodinámico

El análisis termodinámico que se realiza sirve para observar las transiciones físicas que sufre el material al irse calentado a un flujo constante de calor. La forma en que se lleva a cabo este análisis comúnmente es en el calorímetro diferencial de barrido. En este aparato se pueden observar cambios de estructura cuando la muestra de un polímero se compara con otro material que está sometido aun proceso similar de calentamiento pero que no sufre ninguna reacción.

El calorímetro diferencial de barrido (CDB) ó (DSC por sus siglas en inglés) usa un sistema mecánico para proporcionar energía con una rapidez variable a la muestra y a la referencia para mantener sus temperaturas iguales. Una gráfica común que se genera en el CDB es como la que se muestra en la figura 2.8. En ésta se gráfica la energía que se proporciona contra la temperatura media. Por este método, el área bajo un pico puede relacionarse directamente con los cambios de entalpía que ocurran, mientras que el área bajo un pico del análisis diferencial térmico ordinario es una función compleja de la capacidad calorífica y de las pérdidas de calor [10].

El CDB es una técnica para la investigación del análisis térmico de materiales poliméricos. Prácticamente todos los procesos físicos y químicos involucran cambios de entalpía ó calor específico. Comercialmente estos instrumentos operan en un intervalo de $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. La figura 2.9 muestra otros tipos de eventos como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_{crist}), temperatura de fundido (T_{melt}), calor de cristalización (ΔH_{crist}), calor de fundido (ΔH_{melt}), calor de descomposición (ΔH_{decomp}) y calor de cristalización del fundido ($\Delta H_{melt-crist}$) que se pueden observar en el CDB [11].

2.6.3 Análisis termogravimétrico

Es útil para evaluar la estabilidad térmica de las resinas. El procedimiento se basa en pesar de manera continua una muestra que se está calentando. Las muestras para este análisis pueden ser de 10 miligramos o más y se calientan con velocidades controladas de hasta $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La atmósfera que rodea a la muestra puede ser aire o un gas inerte. Los resultados se grafican como pérdida de peso en función de la temperatura. Algunos de los procesos que afectan el peso de la muestra, son volatilización, reacción química

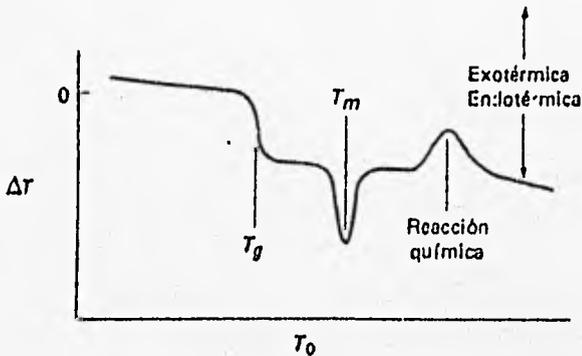


Figura 2.8: Gráfica típica de un CDB en donde se ilustra los tres efectos térmicos posibles

y deshidratación.

2.6.4 Descripción de Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas son una forma de ver que tan resistente es un material a determinadas condiciones dadas. Las pruebas mecánicas que se estudian para este proyecto son las pruebas de tensión según la norma ASTM 1708. Las pruebas de tensión consisten en el alargamiento de una probeta que se sujeta en dos mordazas que se separan a una velocidad constante (ver figura 2.10). El esfuerzo se mide como una función del tiempo. Debido a que la zona con sección recta uniforme de la muestra no se alarga a una rapidez constante, se requiere una medida dependiente de elongación si se trazará una curva de esfuerzo-deformación con el experimento. La rapidez verdadera de extensión en la porción central se puede estimar midiendo con una regla la separación de dos marcas de referencia que estaban originalmente separadas a una distancia conveniente, a cada medida se coloca una señal para indicar los incrementos de la deformación.

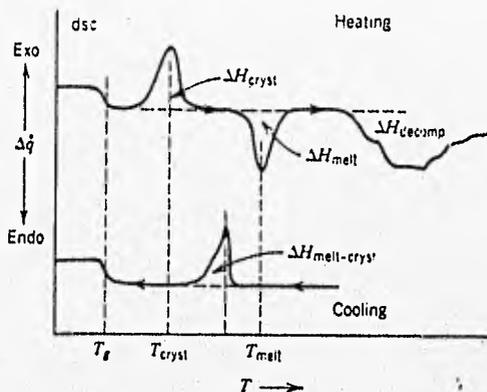


Figura 2.9: Gráfica de un DSC de un polímero donde se muestran los diferentes calores y temperaturas que se pueden interpretar

de extensión en la porción central se puede estimar midiendo con una regla la separación de dos marcas de referencia que estaban originalmente separadas a una distancia conveniente, a cada medida se coloca una señal para indicar los incrementos de la deformación.

La relación entre el esfuerzo y la deformación sigue el comportamiento que se muestra en la figura 2.11. De esto se dice que los hules tienen altas elongaciones antes de romperse y que los materiales cristalinos sean fuertes y tenaces si están orientados, o que tengan encuellamiento, si no están orientados. Sin embargo, todos estos tipos de comportamiento dependen de la escala de tiempo de la prueba, de la temperatura, de la presencia de las cargas o de otros polímeros y aún de la geometría de la muestra y de su historia. En general:

- Un material suave y débil tendrá un módulo bajo, en esfuerzo bajo en el punto de ruptura, una elongación de moderada a alta en el punto de ruptura (figura 2.11).
- Un material duro y quebradizo tendrá un módulo alto y una elongación



Figura 2.10: Prueba a la tensión con una probeta en forma de mordazas

esfuerzo altos en el punto de ruptura. Puede tener un punto de ruptura bajo.

- El material duro y fuerte tiene un módulo alto, alto punto de ruptura, requiere un esfuerzo alto para romperse y probablemente una elongación moderada en el punto de ruptura.
- El material duro y tenaz tiene un módulo alto, alta elongación y esfuerzo alto en el punto de ruptura.

2.6.5 Propiedades Ópticas

Transmitancia y reflectancia.

Uno de los determinantes principales de la apariencia de un material *transparente* (uno que dispersa la luz), es su *transmitancia*, relación entre las intensidades de la luz que lo atraviesa y la luz incidente sobre la muestra. De forma similar, la apariencia de un material *opaco* (aquel que puede reflejar la luz, pero que no la transmite) se caracteriza por su *reflectancia*, relación de las intensidades de la luz reflejada y de la incidente. Una sustancia *translúcida* es aquella que transmite una parte y refleja otra parte de la luz que incide sobre ella.

La transmitancia y reflectancia pueden medirse como una función de la longitud de onda de la luz en un espectrofotómetro.

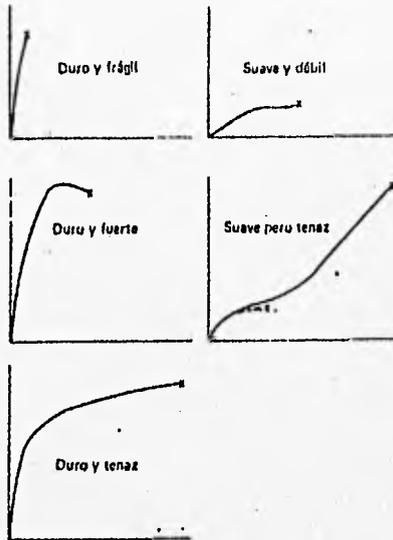


Figura 2.11: Diferentes curvas de Esfuerzo-Deformación

Color.

El color es la sensación subjetiva en el cerebro que resulta de la percepción de aquellos aspectos de la apariencia de objetos resultante de la composición espectral de la luz que alcanza al ojo. Otros aspectos de apariencia (brillante, opaco, transparente) no son propiamente parte de un fenómeno de color. Dado que el color es subjetivo, no puede describirse completamente en términos físicos, aunque una primera aproximación al color depende grandemente de la distribución espectral de potencias de una fuente de luz, la reflectancia espectral del objeto iluminado y las curvas de respuesta espectral del ojo. En función de las cantidades percibidas visualmente la descripción del color requiere la especificación de tres variables, un conjunto de las cuales son la tonalidad, el atributo que determina que si un color es verde, rojo, azul etc.; el atributo que permite que un color sea clasificado como equivalente a un miembro de una escala de grises va del blanco al negro; y la saturación, el

atributo de cualquier color que posea una tonalidad que determina el grado de diferencia de este color del gris de la misma luminosidad. La "medición" instrumental del color consiste en determinar conjuntos de números, correspondientes aproximadamente con las cantidades percibidas visualmente dentro de las condiciones suficientemente restrictivas, que nos permiten juzgar si dos colores son iguales o son diferentes. A pesar de las muchas limitaciones que esto implica, la capacidad de realizar tales determinaciones cuantitativa y objetivamente es de gran importancia comercial.

Opalescencia.

Para los materiales transparentes, la opalescencia es el porcentaje de luz transmitida que al atravesar la muestra se desvía del haz incidente por una dispersión hacia adelante. En los medidores comerciales de opalescencia, solamente se considera opalescente la luz que se desvía más de 2.5° de la dirección del haz transmitido. El efecto de la opalescencia es impartir a la muestra una apariencia nebulosa o lechosa, pero su transparencia no tiene por ello que reducirse.

Transparencia.

Para un material plástico transparente, la transparencia se define como el estado que permite la percepción de los objetos a través o más allá de la muestra. Una muestra de baja transparencia puede no exhibir opalescencia, pero los objetos vistos a su alrededor aparecerán difusos o distorsionados. La transparencia puede medirse como aquella fracción de luz incidente normalmente que es transmitida sin desviación de más de 0.1 amstrong de la dirección del haz primario.

Capítulo 3

Estudio de Mezclado y Extrusión

3.1 Estudio de Mezclas

El desarrollo y estudio de mezclas poliméricas representan un sector creciente en la ingeniería de polímeros, debido a la facilidad en las cuales las propiedades pueden ser modificadas para lograr propiedades características deseadas.

Los plásticos de Ingeniería constituyen una de las partes más grandes en la producción de mezclas y aleaciones de plásticos, y la tarea más difícil es desarrollar materiales con el logro completo en las propiedades deseadas. Esto se ha logrado por la selección de los componentes de la mezcla, en los cuales el primer polímero compensará las deficiencias del segundo y viceversa.

La definición de compatibilidad como miscibilidad en una escala molecular, es sólo una de las diferentes definiciones de la compatibilidad de polímeros. Algunos autores definen compatibilidad como mezclas poliméricas que tienen las propiedades físicas deseadas cuando son mezcladas, para esto es deseable tener una miscibilidad completa, mientras que los hules que suelen servir como agentes modificadores o modificadores de impacto en los plásticos no es necesario que tengan una miscibilidad completa. Las propiedades de una mezcla compatible no exhiben una separación de fases y tienen al menos segmentos de polímero mezclado en escala microscópica.

Se ha observado que los copolímeros que contienen los mismos monómeros

forman las mejores mezclas [40]. En el caso contrario de que esto suceda, en ambos polímeros se agrega un compuesto compatibilizante, el cual puede ser de dos tipos: el primero que sea un copolímero con monómeros semejantes a uno y otro copolímeros a mezclar; el segundo, que el compatibilizante reaccione químicamente con ambos copolímeros, lo cual implica que ambos se encuentren funcionalizados, es decir, que tengan partes químicamente activas en sus cadenas.

Los métodos que se han desarrollado para caracterizar mezclas se basan en:

Pruebas Mecánicas; tales como la resistencia al impacto, a la tensión, etc. Se ha observado que las propiedades mecánicas de las mezclas no siguen un comportamiento aditivo, considerado como un comportamiento ideal, es decir, que las mezclas no tienen las propiedades ponderadas de cada uno de sus componentes. De hecho, se obtiene en algunos casos una mejora en las propiedades mecánicas, teniéndose también desviaciones positivas o negativas del comportamiento ideal. Por ejemplo, cuando se tienen mezclas poliméricas inmiscibles, su resistencia a la ruptura es muy pequeña comparada con la de sus componentes puros, debido a la presencia de fuerzas repulsivas interfaciales [40].

Las mezclas que se pueden hacer con polímeros son [10]:

1. *Cargas de refuerzo.* Estas mejoran la resistencia a la tensión o al rasgado. El negro de carbón y la sílice, son materiales típicos para este uso.
2. *Cargas inertes y pigmentos.* Aunque no cambian las propiedades finales en la dirección deseada, hacen que el polímero sea más fácil para moldearlo o extruirlo y también bajan el costo. Se usan la arcilla, el talco y el carbonato de calcio etc.
3. *Plasticantes y lubricantes.* Se usan los aceites derivados del petróleo, los ácidos grasos y los ésteres.
4. *Antioxidantes.* Estos generalmente actúan como pozos para radicales libres y detienen las reacciones en cadena de la oxidación.
5. *Agentes de curado.* Estos son esenciales para formar la red de entrecruzamientos que garantizan la elasticidad más bien que el flujo. El

azufre para los no saturados y los peróxidos para los polímeros saturados, se usan con productos auxiliares para controlar la rapidez de reacción.

3.1.1 Teoría de Mezclado

El criterio termodinámico para que dos fases estén en equilibrio está dado por la igualdad de potenciales químicos de cada componente en las dos fases. Para que dos fases estén en equilibrio es necesario:

$$\mu_1 = \mu'_1 \quad \text{y} \quad \mu_2 = \mu'_2 \quad (3.1)$$

donde μ'_1 y μ'_2 son designados a la segunda fases. Los puntos críticos en la diagrama de composición de la energía libre cumple la condición de la forma espinodal.

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi_1 \partial \phi_2} = 0 \quad (3.2)$$

Todos los puntos críticos de la separación de fases incipiente, tanto la segunda como la tercera derivada desaparecen de la energía libre de mezclado. En la aplicación de criterios termodinámicos en el estudio de equilibrio de fases en sistemas poliméricos, se encuentran dos factores complejos; una expresión conveniente para la energía libre de Gibbs de mezclado y la naturaleza polidispersa de los espécimenes.

Las mezclas entre polímeros a menudo suelen ser inmiscibles. La inmiscibilidad es más común para polímeros de alto peso molecular en términos de consideraciones termodinámicas. Para un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, es necesario que la energía libre de Gibbs disminuya. Para un sistema de polímeros uno disuelto en el otro, la energía libre de Gibbs de mezclado ΔG_{mix} , puede ser representada por medio de la entalpía y la entropía de acuerdo a la ecuación 3.3:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3.3)$$

La entropía de mezclado de una solución ideal (arreglada por Flory) está dada por:

$$\Delta S_{mix} = -R[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad (3.4)$$

donde n_1 y n_2 son el número de moles y ϕ_1 y ϕ_2 son la fracción volumen, de los dos componentes. Esta es igual cuando las moléculas son del mismo tamaño. El número de moles del componente i está dado por:

$$n_i = \frac{w_i}{M_i} \quad (3.5)$$

donde w_i es su peso y M_i es su peso molecular. Para las mezclas de polímeros el peso molecular es elevado así que el número de moles es pequeño. El significado físico de esto es que si la unidades de monómero están unidas juntas para formar una cadena polimérica, tienen un número menor de formas de mezclarse entre ellas que en el caso de no estarlo. La consecuencia de esto es que el ΔS_{mix} tiene fuerzas de interacción más débiles que los que tienen las mezclas de polímeros de bajo peso molecular. Consecuentemente, la miscibilidad de polímeros está más controlada por la entalpía de mezclado.

Las teorías de Entalpía de mezclado basados en pares de interacciones han sido propuestos por Scatchard and Hildebrand de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta H_{mix} = -RTX'_1n_1\ln\phi_2 \quad (3.6)$$

donde X' es el parámetro de interacción de Flory, el cual describe las interacciones moleculares. Esto puede estar relacionado con los potenciales de interacción entre segmentos de moléculas, ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{12} :

$$X' = \left(\frac{zAV_1}{RT} \right) \left[\left(\frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2} \right) - \epsilon_{12} \right] \quad (3.7)$$

donde z es el número de los segmentos, A el número de Avogadro y V_1 es el volumen molar del componente 1. En una mezcla atérmica, el parámetro de interacción 12 es función de 11 y 22.

$$\epsilon_{12} = \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2} \quad (3.8)$$

de aquí que, X' y ΔH_{mix} son cero. En este caso el ΔG_{mix} está completamente determinado por la contribución de ΔS_{mix} . Para Van der Waals las fuerzas de dispersión entre segmentos, ϵ_{12} es la media geométrica de ϵ_{11} y ϵ_{22} .

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_{11}\epsilon_{22})^{1/2} \quad (3.9)$$

La relación clásica de Huggins-Flory para la solución de polímeros, que sigue para una mezcla de polímeros la entropía es muy pequeña y la energía libre de Gibbs de mezclado puede ser expresada como:

$$\frac{\Delta G_m}{RTV} = X'_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (3.10)$$

Donde: R, T, V, ϕ_i son respectivamente: la constante de los gases, la temperatura, el volumen molar del sistema y la fracción volumen del componente $i = 1, 2$. El parámetro de interacciones polímero-polímero X'_{12} contiene tanto la parte de la entropía y entalpía. De acuerdo a Utracki [8] la forma más simple de este término puede expresarse como:

$$X'_{12} = (a_0 + \frac{a_1}{T})(b_0 + b_1\phi_2 + b_2\phi_2^2) \quad (3.11)$$

La ecuación 3.11 establece que para que se lleve a cabo la miscibilidad de una mezcla X'_{12} debe ser menor que cero. Esta condición puede lograrse por las interacciones entre los pares de polímero o las fuerzas repulsivas entre los segmentos en cada polímero. La razón principal de conocer el grado de miscibilidad, es para poder analizar la modificación de mezclas y mejorar propiedades tales como; impacto, módulo de Young, temperatura de deflexión etc. En estos sistemas la separación de fases se lleva a cabo debido a un determinado número de variables como son; temperatura, presión y concentración.

Muchas pequeñas moléculas de líquidos orgánicos son mutuamente miscibles y sus mezclas no forman una interfase estable [40]. Los polímeros son, sin embargo, usualmente inmiscibles y sus mezclas forman estructuras multifásicas con interfaces estables. La dispersión, morfología y la adhesión de las fases de los componentes son considerablemente afectados por la energía interfacial, la cual juega un papel importante en las propiedades mecánicas de mezclas poliméricas. La tensión interfacial disminuye linealmente con la temperatura, y aumenta con el aumento del peso molecular, mientras que la entropía superficial disminuye al incrementarse el peso molecular. Las mezclas con dos fases pueden estar organizadas dentro de una variedad de morfologías. Muchas propiedades de las mezclas dependen críticamente de la naturaleza del arreglo de las fases. Una fase puede estar dispersa en la matriz de otra, y en este caso la dominan las propiedades de la fase matriz. Para las propiedades mecánicas, la adhesión entre las fases es una consecuencia

que es más crítica para algunas morfologías que para otras. Las mezclas de dos polímeros incompatibles resultan en la dispersión de un polímero en la matriz del otro.

La tensión interfacial puede ser reducida con aditivos para mejorar la incompatibilidad y la adhesión entre las fases. Este concepto ha sido importante en la tecnología de mezclas poliméricas. Una importante clase de aditivos es el bloque o injerto de copolímeros, con bloques o segmentos teniendo la misma composición química de los polímeros que son mezclados. Un bloque o injerto de copolímero $A - B$ tenderá a acumular y orientar la interfase entre los polímeros A y B , y así reducir la tensión interfacial y mejorar la compatibilidad y adhesión.

Las condiciones que determinan una energía libre de Gibbs negativa durante el mezclado con polímeros de alto peso molecular pueden darse por el mezclado reactivo, mejorando la adhesión entre las fases y formando bloques de polímeros ó injertos. Esta se puede dar bajo las siguientes formas [29]:

- Enlaces de Hidrógeno.
- Interacción Dipolo-dipolo.
- Interacción Ion-dipolo.
- Interacción Ion-ion.
- Interacción repulsiva Intramolecular.
- Cocrystalización.
- Reacciones Químicas. Reacciones entre las mezclas de polímeros vía una reacción de esterificación o por la formación de enlaces covalentes directos que guían a la miscibilidad.

La miscibilidad se da cuando hay una fuerte interacción entre los polímeros constituyentes generalmente lograda por interacción entre grupos funcionales de los polímeros. Los polímeros miscibles presentan una sola temperatura de transición vítrea (T_g) y una sola fase.

Cuando las mezclas son parcialmente miscibles presentan dos temperaturas de transición vítrea pero están entre las temperaturas de transición vítrea de los polímeros constituyentes. Cuando existe inmiscibilidad se presentan también dos temperaturas de transición vítrea que son semejantes a las de los polímeros constituyentes.

3.1.2 Mezclado

Para llevar a cabo mezclas poliméricas son necesarias grandes cantidades de energía. Los materiales deben cortarse, doblarse, recombinarse y volverse a dividir en el interior de elementos que tiene movimientos relativos entre sí. Solo una parte de la energía suministrada a la mezcladora es directamente útil para el mezclado. La energía suministrada se manifiesta en forma de calor, el cual debe controlarse para evitar daños en la máquina o en el material.

El rendimiento de mezclado se califica por el tiempo requerido, la potencia empleada, y las propiedades del producto. El mezclado se lleva a cabo sobre dos o más materiales separados. Una vez que un material está distribuido al azar dentro de otro, puede considerarse completa la operación de mezclado.

3.2 Estudio sobre extrusión

La extrusión es una operación que consiste en forzar, por medio de presión, al pasar a través de un dado o boquilla un plástico o material fundido. Este proceso se empezó a utilizar a escala industrial desde comienzos del siglo XIX para fabricar tuberías de plomo; sin embargo, la extrusión ya había sido utilizada en otras aplicaciones como extrusión de productos cerámicos, pastas alimenticias, minas de grafito, vidrio etc.

El extrusor es parecido a una bomba hidráulica (ver figura 3.1). 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.

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.

El proceso de extrusión es un procedimiento en donde sus costos de mantenimiento y operación son baratos, ya que se requiere de poca mano de obra y sus requerimientos energéticos no son muy elevados.

Aunque existen diversos tipos de extrusores: husillo simple, doble husillo, husillos múltiples, su funcionamiento de manera muy general sigue el mismo principio que el extrusor de husillo simple.

3.2.1 Extrusor de husillo simple

El extrusor de un husillo tiene uno o dos hilos en espiral a lo largo de su eje. El diámetro medido hasta la parte externa del hilo es el mismo en toda la longitud para permitir el ajuste preciso en una camisa cilíndrica, en donde apenas se puede rodar. Tiene un diámetro variable, de manera que el canal en espiral varía en profundidad. En general, la profundidad del canal disminuye desde el extremo del canal hasta el extremo del dado. Una consecuencia de que disminuya el canal es el incremento de la presión a lo largo del extrusor y ésta es la que impulsa el material fundido a pasar a través del dado. Las cuatro principales partes de un extrusor se muestran en la figura 3.1:

Zona de alimentación.

Es en donde se precalienta y transporta el polímero a las partes siguientes. La profundidad del husillo es constante y la longitud de esta zona es tal que hay una alimentación correcta hacia adelante, ni deficiente ni excesiva. Esta alimentación varía un poco para obtener una eficiencia óptima con los diferentes polímeros.

Zona de compresión.

Esta zona tiene una profundidad de canal decreciente. Esta zona tiene diferentes funciones y se le conoce por lo común como zona de "compresión". Primeramente, se expulsa el aire atrapada entre los gránulos originales; en segundo lugar, se da el cambio de densidad que ocurre durante la fusión. Nuevamente, hay una modificación del diseño ideal para cada tipo de polímero.

Zona de dosificación.

Tiene una profundidad de husillo constante. Su función es la de homogeneizar el material fundido y con ello suministrar a la región del dado material de calidad homogénea a temperatura y presión constantes.

La zona del dado.

La zona final de un extrusor es la zona del dado, que termina en el propio dado. Esta zona tiene una placa de acero perforada conocida como la placa rompedora y un juego de mallas de dos a tres capas de gas de alambre situadas en el lado del husillo. El ensamble de la placa rompedora tiene tres funciones:

1. Evitar el paso de material extraño, por ejemplo, polímero no fundido, polvos, cuerpos extraños.
2. Crear un frente de presión cuando se opone una resistencia al bombeo de la zona anterior.

3.2.2 Extrusores de doble husillo

El extrusor de husillo simple es más común pero presenta ciertas deficiencias para ciertas aplicaciones, entre las más importante de ellas se halla la dificultad de someter a extrusión polímeros sensibles al calor, especialmente si las propiedades de fricción agravan el problema. Para estos sectores las máquinas de doble husillo presentan un mejor comportamiento.

Entre estos extrusores se pueden distinguir varias categorías básicas. Dejando a un lado los extrusores con múltiples husillos (con uno, dos o más husillos añadidos al principal) y otras configuraciones que son más bien experimentales. Nos referiremos sólo a los dos husillos con igual longitud colocados dentro del mismo barril en toda su longitud. La diferente construcción, la diferencia de colocación del husillo, la forma de las filetas y la dirección de rotación hace que los extrusores de doble husillo formen diferentes grupos. 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.

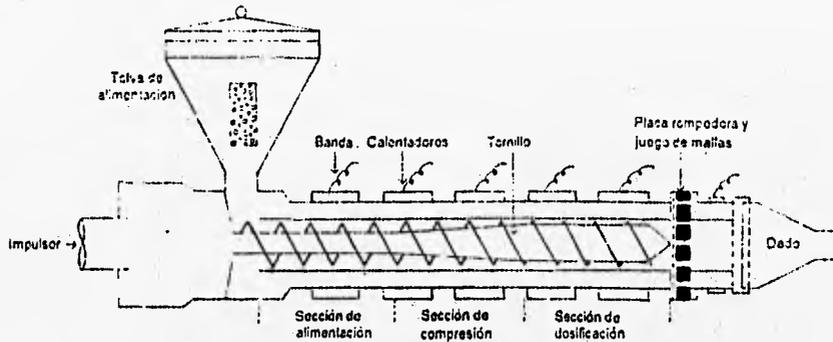


Figura 3.1: Características principales de un extrusor de husillo simple

- 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.
- 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.

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

- Husillos sin intermezclado. En los cuales los husillos están cerca uno del otro, pero como el nombre lo indica, ellos no se empalman con los hilos de los otros, los cuales son solo tangentes.
- 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.

También dependiendo de la forma y tamaño de las filetas y tamaño de los husillos.

- Husillos no conjugados. Husillos en los cuales las filetas se ajustan holgadamente hacia el canal del otro husillo y dejan alrededor canales amplios.
- 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 son divididos en dos grupos:

- Corrotatorios. En el cual los husillos giran en la misma dirección, ambos en la dirección de las manecillas del reloj o contra el reloj.
- Contrarrotatorios. En los cuales los dos husillos giran en direcciones opuestas, uno en sentido de la manecilla del reloj y otro en contra.

Existen algunos conceptos que necesitan de mayor explicación:

- *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 que 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.
- *Conjugado*. Significa acoplarse. Dos partes están conjugadas cuando las proyecciones o las partes sobresalen de una y están perfectamente ajustadas en las cavidades de la otra.
- *Intermezclado parcial*. El uso de intermezclado parcial se emplea para indicar intermezclado con husillo no conjugados.

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.

Los extrusores de husillos gemelos actúan como bombas de desplazamiento positivo que dependen poco de la fricción, y ésta es la razón principal de que se usen para trabajar con materiales sensibles al calor [12].

Los extrusores de husillos gemelos contrarrotarios también presentan la ventaja, de que ayudan al mezclado de materiales dentro del mismo extrusor debido al movimiento contrario de cada husillo hacen que a cada espiral el material vaya mezclándose con el otro, lo cual lleva a tener un mucho mejor mezclado que el extrusor de un husillo.

3.2.3 Extrusión Reactiva

La extrusión reactiva, es el proceso en el que se utiliza al extrusor como un reactor químico. Esta forma es una alternativa de producción para el desarrollo de nuevos polímeros y procesos de fabricación que ayudan a una conveniente funcionalización ya que se puede concentrar a la interfase y actuar como emulsificante reduciendo la tensión interfacial, además de que se han encontrado una variedad de copolímeros reactivos con compuestos de bajo peso molecular que han llegado a ser mezclas efectivas de compatibilización [20]. Este método presenta las siguientes ventajas [20] [26]:

- Es un proceso continuo.
- Proporciona un mezclado disperso y distributivo para homogeneizar.
- Proporciona un mejor control de Temperaturas y homogeneización térmica.
- La modificación química ocurre por estado fundido.
- Se le pueden agregar agentes estabilizadores.

- El procesado de polímeros libre de solventes ofrece beneficios ecológicos y económicos.
- Requiere cantidades pequeñas.
- Representa bajos costos de operación.
- Es un proceso muy flexible.
- Es un proceso versátil ya que combina, la polimerización, la peletización y la mezcla de polímeros.
- Ayuda a controlar la morfología física y química de los polímeros

Su principal desventaja radica en sus cortos tiempos de residencia en que puede llevarse a cabo la reacción: decidir cuando se lleva a cabo la reacción.

Tipos de reacciones que se llevan a cabo mediante Extrusión Reactiva

Los tipos de procesos químicos que se llevan a cabo en el extrusor como reactor químico pueden ser divididos en seis categorías [21]:

1. *Reacción por injerto.* Formación de polímeros injertados o copolímeros para la reacción de polímeros y monómeros.
2. *Formación de Copolímeros.* Reacción de dos o más polímeros para formar al azar injertos o bloque de copolímeros a través de enlaces iónicos o covalentes.
3. *Reacción de Unión y/o entrecruzamiento.* Reacciones de homopolímeros con uniones polifuncionales o agentes ramificados, para formar cadenas con pesos moleculares por tensión de cadena o ramificación, o reacciones de homopolímeros con agentes de condensación para formar cadenas con pesos moleculares por extensión de cadena, o reacciones de homopolímeros con agentes de entrecruzamiento.
4. *Polimerización en masa.* Preparación de polímeros de alto peso molecular mediante monómeros ó prepolímeros de bajo peso molecular, o para mezclas de monómeros, o monómeros o prepolímeros.

5. *Degradación controlada.* Control de la degradación del peso molecular de polímeros de alto peso molecular (control reológico), o control de la degradación del monómero.
6. *Funcionalización.* Introducción de un grupo funcional dentro de un polímero ramificado, o en lugar de una cadena, o modificación de un grupo funcional existente.

Capítulo 4

Desarrollo Experimental

En este capítulo se da una descripción de los equipos, materiales y las técnicas que se usaron para desarrollar la parte experimental.

4.1 Materias Primas

Las materias primas utilizadas para el desarrollo de la parte experimental fueron: PET virgen que se obtuvo de Celanese Mexicana en forma de pellets, en material amorfo y cristalino, cuya resina comercialmente recibe el nombre de Tercel; el PET reciclado (PETR) se obtuvo de la recolección exclusivamente hecha de botellas de refresco fabricadas a partir de la resina Tercel; el Polietileno de baja densidad (PEBD) se obtuvo de PEMEX; el Etilenvinilacetato (EVA) se obtuvo de Atochem; el hule butilacrilato-metacrilato (BAC) se obtuvo de Rohm & Haas y el Policarbonato (PC) de General Electric Plastics. En la tabla 4.1 se muestran las características de las resinas utilizadas.

Los aditivos y catalizadores fueron proporcionados por diversas empresas, tal como la empresa CIBA-GEIGY que proporcionó el aditivo para mejorar las propiedades de reciclaje llamado comercialmente "recyclostab" que es una mezcla de sustancias de tipo fosfito y fenólicas e "irganox" 1076 que es un antioxidante de tipo fosfito. Los iniciadores de reacción que se utilizaron para las mezclas entre polímeros fueron: Peróxido de benzoilo y el isopropóxido de titanio exclusivamente, éste último se usó sólo para mezclas con policarbonato.

Tabla 4.1: Características de las resinas utilizadas

Notación	Empresa	Marca Comercial	Densidad $\frac{g}{cm^3}$	T_g °C	T_m °C	Forma
PETR	Recolección	Botellas		75.5	248	hojuela
PET	Celanese	Tercel	1.37	78.2	251	pellet
PEBD	PEMEX	PEBD	0.93	-27	190	pellet
EVA	Atochem	Evathane	0.9	-80	220	pellet
BAC	Rohm & Haas	Paraloid	0.9	-27	220	polvo
PC	GE plastics	Lexan	1.2	145	227	pellet

4.2 Análisis térmico

El análisis térmico se realizó en un Calorímetro diferencial de Barrido (CDB) modelo Du Pont Instrument Thermal Analysis 2100, 910 que sigue los principios descritos en la sección 2.6.2 el equipo. Para el Análisis termogravimétrico se utilizó un aparato Du Pont Thermal Analysis 2100, Hi - Res TGA.

El material fue secado en un deshumidificador Marca *Pagani Leeson*. El PET y el Policarbonato fueron puestos a secar a una temperatura de 80 °C durante 24 horas.

4.3 Procesamiento

Se utilizó un extrusor de doble husillo modelo TW-100 Haake Rheocord 90, el cual contiene dos husillos cónicos que giran en forma contrarrotatoria y tienen un intermezclado parcial (ver tabla 4.2).

El equipo cuenta con tolva, una zona de venteo, medidores y controles de temperatura y presión en las tres zonas del equipo. Todo esto se encuentra acoplado a una computadora y cuenta con un software que permite capturar datos de torque, temperatura y presión. El extrusor de doble husillo se muestra en la figura 4.1. En el equipo se pueden fijar el perfil de temperaturas y la velocidad de giro (revoluciones por minuto).

Tabla 4.2: Especificaciones del Extrusor de doble husillo TW-100 Haake Rheocord 90

Dimensiones: ($L \times a \times h$) 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: Límite 500 °C por zona	Potencial Total: 2400
Número de Zonas: 3	Termopares: 3
bandas de calentamiento: 3	Intervalo 0 °C a 500 °C

4.4 Propiedades Mecánicas

Para cortar las probetas se uso un molde según la norma ASTM 1708, el molde se tensa en una prensa hidráulica hasta que se corta la probeta de acuerdo a la forma del molde. Las dimensiones de la probeta se muestran en la figura 4.2.

Una vez cortadas las probetas sus propiedades son medidas en una máquina Instron modelo 1125. La máquina Universal Instron cuenta con un equipo de transmisión que permite mover el cabezal a una velocidad fija dada (ver figura 4.3). En esta máquina se pueden colocar los aditamentos para realizar diferentes pruebas, así como la celda que detecta la fuerza que se aplica al material. Este equipo cuenta con software el cual maneja tres tipos de prueba que son: tensión, compresión y flexión. Las pruebas de tensión son las que se basan en la norma ASTM 1708.

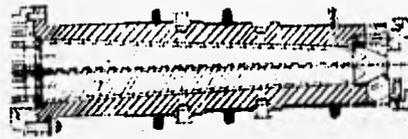


Figura 4.1: Extrusor de doble husillo

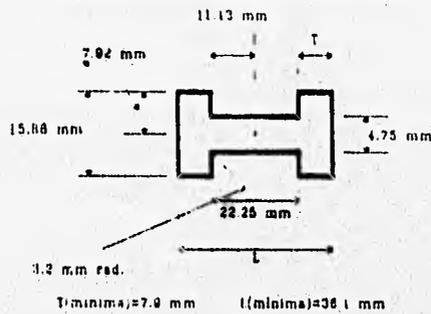


Figura 4.2: Molde para pruebas Mecánicas

4.5 Mezclado

Se utilizó una mezcladora Banbury marca Rheomix tipo 600. El equipo consta de una cámara hermética que permite grandes esfuerzos de corte por medio rotores tipo roller de alto cortante (convenientes para las mezclas de termoplásticos). El equipo consta de tres zonas de calentamiento independientes. El ciclo de mezclado consiste en la carga del material, mezclado, descarga y finalmente de la limpieza del equipo. El equipo se muestra en la figura 4.1.

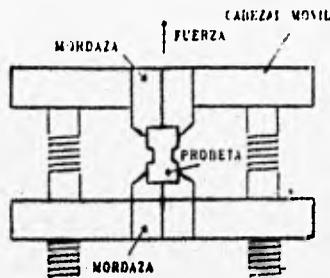


Figura 4.3: Máquina Instron

4.6 Espectroscopía Infrarroja

Se utilizó un espectrofotómetro de transformada de Fourier modelo 510P que tiene un intervalo de longitud de onda de $4800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. El equipo está adaptado a una computadora.

4.7 Propiedades Ópticas

La medición de propiedades ópticas se hicieron en un espectrofotómetro *Shimadzu UV/Visible 260* el cual consta de un monocromador y un fotodetector. La función del monocromador es seleccionar una banda angosta de longitud de onda que pasa a través de la celda donde se encuentra la muestra. La función del fotodetector es dar una respuesta a la caída de radiación en el sensor y dar una señal eléctrica la cual es proporcional a la intensidad de la esa caída de radiación. Las propiedades ópticas que se midieron en este equipo fueron transmitancia en la región del visible (380 a 780 nanómetros).

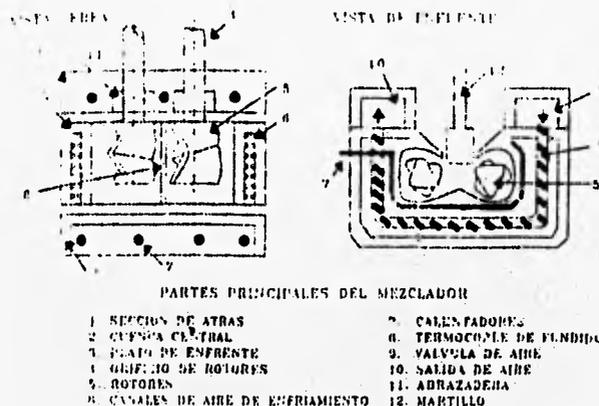


Figura 4.4: Mezclador Banbury

4.8 Parte Experimental

Teniendo como referencia las propiedades mecánicas afectadas del PET reciclado debido a la degradación se procedió a realizar mezclas de polímeros para tratar de mejorar sus propiedades.

4.8.1 PET virgen y PET reciclado

Las botellas fueron cortadas, lavadas y molidas en un molino de cuchillas Marca *Colortronic*.

Se empezó con un estudio termodinámico del PET virgen y el reciclado. Tanto al PET virgen como al reciclado, se le realizaron estudios de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), ver sección 4.2) como punto de comparación. También se hizo un estudio de análisis termogravimétrico (ATG) del virgen y del reciclado, antes y después de haberlo secado en el deshumidificador por 24 horas a una temperatura de 80 °C.

Procesamiento

Después de realizar un estudio inicial termodinámico se procedió a procesar el PET cristalino, y el PET reciclado (PETR).

Estos materiales fueron extruidos en un extrusor de doble husillo modelo TW-100 (ver sección 4.3). Los perfiles de temperatura que se usaron se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Perfiles de Temperatura y velocidad de giro en R.P.M en el extrusor de doble husillo

Tipo de PET	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Veloc. (r.p.m)
PET virgen cristalino	260 °C	270 °C	270 °C	265 °C	32
PET virgen amorfo	260 °C	270 °C	270 °C	265 °C	32
PET reciclado	260 °C	270 °C	270 °C	265 °C	32

Una vez procesado el material usando una boquilla de ranura, se cortaron probetas según la norma ASTM 1708 sus propiedades se midieron en un equipo INSTRON (ver sección 4.3). Estas son: el módulo de elasticidad, la resistencia a la tensión, resistencia al rompimiento y elasticidad.

Para el análisis de los resultados, se utilizaron cinco muestras para obtener el promedio y la desviación estándar de las propiedades. El equipo Instron automáticamente obtiene una media y una desviación estándar.

4.8.2 Mezclas PET reciclado con Polietileno de Baja densidad

Se realizaron mezclas de PEBD con PETR, usando Peróxido de Benzoilo (POB) como iniciador de reacción, se hicieron mezclas en un intervalo de 3 a 15 % en peso de Polietileno de baja densidad (PEBD), donde también se varió la cantidad de peróxido en 0.1 y 0.5 %.

Se usó un tercer polímero como agente modificador que fue el hule butil-acrilatometacrilato (BAC). Las concentraciones de BAC que se utilizaron fueron 7 y 10 % en peso respectivamente, elegidos en base a estudios previos (Chii-Ming [15] y Akkapedi [16]). las concentraciones de PEBD que se usaron fueron las mismas.

También se hicieron mezclas de PET reciclado y PEBD con BAC que contiene el 2.0 % en peso de 1,4-diaminociclohexano (mezclado en la mezcladora banbury; ver sección 4.8.5) a la concentración de 7 % en peso de este último. Habiéndose identificado una mejor compatibilidad debido a la obtención de propiedades mecánicas más altas del sistema PETR-PEBD-BAC, las concentraciones de PEBD que se usaron fueron 6, 9 y 12 % en peso. En la tabla 4.5 se muestran las mezclas realizadas en esta sección las cantidades se expresan en % en peso, en donde *BANH* es el hule butilacrilato mezclado con 1,4-diaminociclohexano.

El perfil de temperatura que se encontró para poder procesar las mezclas se muestra en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Perfiles de Temperatura y velocidad de giro en R.P.M para las mezclas PEBD-PETR

Tipo de PET	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Veloc. (r.p.m)
PEBD-PETR	240 °C	240 °C	242 °C	240 °C	32

4.8.3 Mezclas de PETR con Etilen-vinil-acetato

Se realizaron mezclas con EVA y PETR variando la concentración de 2 a 10 % en peso de EVA y con concentración de peróxido de 0.1 y 0.5 % como iniciador de reacción.

Se realizaron mezclas con BAC como agente modificador. Las concentraciones de BAC utilizadas fueron de 7 % en peso respectivamente, mientras que las concentraciones de EVA fueron de 2 a 10 % en peso. Del sistema ternario PETR-EVA-BAC la mejor mezcla obtenida fue la del 8 %. Teniendo como referencia la concentración óptima se hicieron mezclas con BAC que contiene 2 % de 1,4-diaminociclohexano (mezclado en la mezcladora banbury ver sección 4.8.5) a la concentración de 7 %. Habiéndose identificado una mayor miscibilidad debido a la obtención de propiedades mecánicas más altas del sistema PETR-EVA-BAC, las concentraciones de EVA que se usaron fueron 6, 8 y 10 % en peso. En la tabla 4.7 se muestran las mezclas realizadas, las cantidades se expresan en % en peso, en donde *BANH* es el hule butilacrilato mezclado con 1,4-diaminociclohexano.

En la tabla 4.7 se muestran las mezclas realizadas en esta sección en % en peso.

El perfil de temperaturas que se encontró para poder procesar estas mezclas se muestra en la tabla 4.6.

4.8.4 Mezclas PETR con Policarbonato

Las mezclas con Policarbonato (PC) se realizaron en el intervalo de 5 a 25 % en peso con peróxido de benzoilo (0.1 % en peso). Se realizaron mezclas sólo con PC y usando el aditivo Recyclostab. Se realizaron mezclas con Isopropóxido de Titanio para mejorar la compatibilidad, a las concentraciones de 15 a 25 % en peso de PC y 0.1, 0.2 y 0.4 % de Isopropóxido de Titanio.

El perfil de temperatura que se encontró para poder procesar las mezclas se muestra en la tabla 4.8.

4.8.5 Mezclas de PETR reciclado con Butilacrilato

Las mezclas que se realizaron de BAC con PETR, se hicieron en un intervalo de 3 a 15% en peso de BAC.

Las mejores mezclas se procesaron a diferentes velocidades de husillo para ver el efecto que tiene en el procesamiento.

Haciendo uso de la mezcladora banbury se mezcla el BAC con 1,4-diaminociclohexano. Los porcentajes de amina que se mezclaron con el BAC fueron; 0.5, 2.0 y 3. 5 % en peso respectivamente. Las condiciones de mezclado fueron una velocidad de 32 r.p.m. a 200 °C durante un tiempo de 15 minutos.

El perfil de temperatura que se encontró para poder procesar las mezclas se muestra en la tabla 4.9.

4.8.6 PETR con Aditivos

Se analizaron diferentes aditivos para mejorar las propiedades del PETR tales como el Irganox (IRG) y el Recyclostab 411 (RECY), que son antioxidante de fosfatos orgánicas que contienen grupos fenol, ambos fueron proporcionados por la empresa CIBA-GEYGY. El recyclostab ya sido estudiado por esta empresa para el reciclado de polímeros y de mezclas con polímeros reciclados especialmente el PET y poliésteres. Se varió la cantidad de estos en 0.1, 0.3, 0.5 y 1.0 %. En la tabla 4.10 se muestran las mezclas realizadas, las cantidades se expresan en % en peso.

Tabla 4.5: Mezclas de PET reciclado con PEBD

Número	Mezcla	PETR	PEBD	POB	BAC	BANH
1P	PTR-PE3	96.5	3	0.5		
2P	PTR-PE6	93.5	6	0.5		
3P	PTR-PE9	90.5	9	0.5		
4P	PTR-PE12	87.5	12	0.5		
5P	PTR-PE15	84.5	15	0.5		
6P	PTR-PE3	96.9	3	0.1		
7P	PTR-PE6	93.9	6	0.1		
8P	PTR-PE9	90.9	9	0.1		
9P	PTR-PE12	87.9	12	0.1		
10P	PTR-PE15	84.9	15	0.1		
11P	PTR-PE3BAC7	90	3		7	
12P	PTR-PE6BAC7	87	6		7	
13P	PTR-PE9BAC7	84	9		7	
14P	PTR-PE12BAC7	81	12		7	
15P	PTR-PE15BAC7	78	15		7	
16P	PTR-PE3BAC10	90	3		10	
17P	PTR-PE6BAC10	87	6		10	
18P	PTR-PE9BAC10	84	9		10	
19P	PTR-PE12BAC10	81	12		10	
20P	PTR-PE15BAC10	78	15		10	
21P	PTR-PE6BANH	87	6			7
22P	PTR-PE9BANH	84	9			7
23P	PTR-PE12BANH	81	12			7

Tabla 4.6: Perfiles de Temperatura y velocidad de giro en R.P.M para las mezclas PETR-EVA

Tipo de PET	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Veloc. (r.p.m)
PETR-EVA	235 °C	235 °C	237 °C	235 °C	32

Tabla 4.7: Mezclas de PET reciclado con EVA

Número	Mezcla	PETR	EVA	POB	BAC	BANH
1E	PTR-EVA2	97.5	2	0.5		
2E	PTR-EVA4	95.5	4	0.5		
3E	PTR-EVA6	93.5	6	0.5		
4E	PTR-EVA8	91.5	8	0.5		
5E	PTR-EVA10	89.5	10	0.5		
6E	PTR-EVA2	97.9	2	0.1		
7E	PTR-EVA4	95.9	4	0.1		
8E	PTR-EVA6	93.9	6	0.1		
9E	PTR-EVA8	91.9	8	0.1		
10E	PTR-EVA10	89.9	10	0.1		
11E	PTR-EVA2BAC7	91	2		7	
12E	PTR-EVA4BAC7	89	4		7	
13E	PTR-EVA6BAC7	87	6		7	
14E	PTR-EVA8BAC7	85	8		7	
15E	PTR-EVA10BAC7	83	10		7	
16E	PTR-EVA6BANH7	87	6			7
17E	PTR-EVA8BANH7	85	8			7
18E	PTR-EVA10BANH7	83	10			7

Tabla 4.8: Perfiles de Temperatura y velocidad de giro en R.P.M para las mezclas PC-PETR

Tipo de PET	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Veloc. (r.p.m)
PC-PETR	240 °C	240 °C	242 °C	240 °C	32

Tabla 4.9: Perfiles de Temperatura y velocidad de giro en R.P.M para las mezclas BAC-PETR

Tipo de PET	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Veloc. (r.p.m)
BAC-PETR	237 °C	237 °C	238 °C	237 °C	32

Tabla 4.10: PET reciclado y aditivos

Número	Mezcla	PETR	RECY	IRG
1A	PETR-RECY1	99.9	0.1	
2A	PETR-RECY2	99.7	0.3	
3A	PETR-RECY3	99.5	0.5	
4A	PETR-RECY4	99.0	1.0	
5A	PETR-IRG1	99.9		0.1
6A	PETR-IRG2	99.7		0.3
7A	PETR-IRG3	99.5		0.5
8A	PETR-IRG4	99.0		1.0

Capítulo 5

Caracterización del extrusor

El objetivo de caracterizar un extrusor es entender los problemas básicos de extrusión y de condiciones de proceso. Los cuales ayudan a tener un control apropiado de viscosidades, de flujo de presión y temperatura, conociendo la geometría del extrusor.

Las condiciones de salida de un extrusor son sólo dependientes de la zona de bombeo. Si la geometría de esta zona es conocida, las condiciones de operación pueden ser conocidas.

5.1 Diagramas de Operación del Extrusor de doble husillo

Esta sección tiene como objetivo mostrar los resultados de las corridas experimentales obtenidos en el extrusor de doble husillo, usando tres compuestos diferentes y a partir de éstos elaborar los diagramas de operación del extrusor. También la comparación de las viscosidades en la zona de la boquilla (dado) y a la salida del extrusor.

El flujo para el extrusor de doble husillo contrarrotatorio con intermezclado parcial (no conjugado) el cual es del que se dispone. Su ecuación general de flujo de acuerdo a Kiesskalt, Dbozcky y Janssen [33] esta dada por:

$$Q = Q_C - Q_{CL} - Q_{PL} - Q_{FL} \quad (5.1)$$

donde Q_C representa un gasto por arrastre para el extrusor de doble husillo y está dado según Kiesskal [33] por:

$$Q_C = \pi^2 D^2 N H \tan \phi \quad (5.2)$$

Q_{CL} Es el flujo por calandreo y representa el flujo entre la unión de los husillos y puede ser representado por la ecuación de Navier-Stokes:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2} \quad (5.3)$$

con condiciones de frontera:

$$V_x(-h) = U_A \text{ y } V_x(h) = U_B \quad (5.4)$$

U_A y U_B son las velocidades lineales de los dos husillos:

$$U_A = \pi D N \text{ y } U_B = \pi (D - H) N \quad (5.5)$$

donde h representa la distancia mínima entre la unión entre los husillos y es mucho más pequeña que la profundidad del canal.

Las condiciones a la frontera pueden ser entendidas más fácilmente mediante el esquema de la figura 5.1:

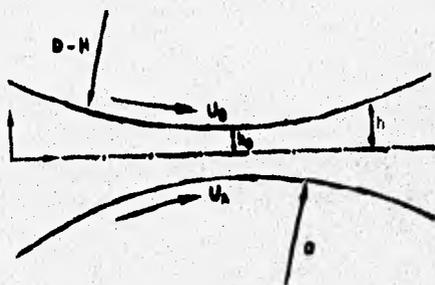


Figura 5.1: Flujo por calandreo

Resolviendo la ecuación 5.3 con las condiciones de frontera presentadas en 5.4 se obtiene:

$$V_x(y) = \frac{U_A + U_B}{2} + \frac{U_A + U_B}{2} \left(\frac{y}{h}\right) - \frac{h^2}{2\mu} \frac{\partial p}{\partial y} \left[1 - \left(\frac{y}{h}\right)^2\right] \quad (5.6)$$

y el flujo total es:

$$Q_{CL} = W \int_{-h}^h V_x(y) dy = (U_A + U_B) W h - \frac{2h^3 W}{3\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (5.7)$$

W es el ancho del canal y esta representado por:

$$W = \pi D \operatorname{sen} \phi \quad (5.8)$$

El primer término de la ecuación 5.7 representa un flujo de arrastre (es independiente del gradiente de presión) y el cual sumado a la ecuación 5.2, se obtiene el gasto máximo en el extrusor de doble husillo:

$$Q_{máx} = \pi^2 D^2 N H \tan \phi + (U_A + U_B) W h \quad (5.9)$$

Sustituyendo los valores de U_A , U_B y W en la ecuación 5.9 la ecuación del gasto máximo que se obtiene es:

$$Q_{máx} = \pi^2 D^2 N H \tan \phi + 2\pi^2 D^2 \operatorname{sen} \phi h - \pi^2 D H N \operatorname{sen} \phi h \quad (5.10)$$

Considerando la geometría del husillo uniforme en la dirección x y V_x no es función de x el gradiente de presión es reemplazado por:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\Delta P}{X} = \frac{\Delta P}{L} \quad (5.11)$$

Q_{PL} representa el gasto de pérdidas por presión, Janssen et. al. representan este flujo por:

$$Q_{PL} = \frac{0.0026 \left(\frac{H}{D}\right)^{1.8} \psi^2 D^3 \Delta P}{\mu} \quad (5.12)$$

El cual ha sido desarrollado experimentalmente. El valor de ψ representa el ángulo del husillo de la fileta

Q_{FL} representa el gasto de pérdidas por filetas

$$Q_{FL} = \frac{\pi^2 D^2 \delta f N \tan \phi}{2} + \frac{\pi D \delta f^3}{12\mu \epsilon} \quad (5.13)$$

Este gasto sólo contribuye en un 0.0002 % comparado con los otros flujos y se consideran despreciables para efectos prácticos.

Las variables principales para la elaboración de los diagramas de operación son el gasto (Q) y la caída de presión (ΔP que es función de la velocidad de giro N). Si el extrusor solo descarga el fluido al término del barril la presión será cero. El uso de la boquilla en el extrusor restringe el flujo y sirve para estabilizar la presión axial y producir la forma deseada del material extruído. Entonces es necesario desarrollar una expresión que relacione la variable de presión a través de la boquilla y este asociada con el gasto del extrusor, dado que se supone que todo fluido sale por la boquilla.

Considerando que el fluido es newtoniano el gasto de todas las boquillas (dados) tienen la relación [39]:

$$Q = \frac{k}{\mu} \Delta P \quad (5.14)$$

donde k está relacionado con la geometría de la boquilla, esta ecuación es llamada *la ecuación característica de la boquilla*.

Una manera más conveniente de reescribir la ecuación 5.1 es la siguiente:

$$Q = A N - \frac{C}{\mu} \Delta P \quad (5.15)$$

donde N es la velocidad del husillo (r.p.m.) que es calculada con la ecuación:

$$N = \frac{U}{\pi D} \quad (5.16)$$

La ecuación 5.15 es llamada *La ecuación característica del husillo o de los husillos*. Los parámetros A y C son estrictamente geométricos y pueden ser encontrados en comparación de las ecuaciones 5.15 y la ecuación 5.1.

Una manera de relacionar Q y ΔP para cualquier tipo de extrusor (de las ecuaciones 5.14 y 5.15 es la siguiente:

$$Q = \frac{Ak}{C+k} N \quad (5.17)$$

$$\Delta P = \frac{\mu A}{C+k} N \quad (5.18)$$

En la ecuación 5.17 se observa que Q es independiente de la viscosidad del fluido.

Cuando el extrusor no tiene boquilla cuando $k \rightarrow \infty$ y se tiene el caso de cabeza abierta, donde la salida máxima del extrusor esta dada de la siguiente manera.

$$Q_{máx} = AN \quad (5.19)$$

La otra condición es cuando la resistencia de la boquilla es muy grande y $k \rightarrow 0$, es donde se desarrolla la máxima presión pero no produce flujo de salida.

$$\Delta P_{máx} = \frac{\mu A}{C} N \quad (5.20)$$

Considerando sólo los términos de presión de las ecuaciones 5.7 junto con la 5.12, sumando estos términos y multiplicándolos por $\frac{\mu}{\Delta P}$ se obtiene el valor de C (la constante geométrica del flujo por presión de el extrusor de doble husillo contrarrotatorio).

$$C = \frac{2h^3 W}{3L} + 0.0026 \left(\frac{H}{D}\right)^{1.8} \psi^2 D^3 \quad (5.21)$$

Las variables descritas anteriormente son:

L = longitud de los husillos

h = Unión entre los husillos

μ = viscosidad del polímero

ψ = ángulo del husillo de la fileta

e = espesor de la fileta

df = distancia entre la resistencia y el husillo

D = Diámetro

H = Profundidad del canal

N = velocidad del husillo

ϕ = el ángulo de hélice

Estos datos se obtienen a partir de las características del extrusor y sus valores son:

$$D = 2.4 \text{ cm}$$

$$\phi = 22.9 \text{ grados}$$

$$L = 33.1 \text{ cm}$$

$$h = 0.0093 \text{ cm}$$

$$\psi = 20 \text{ grados}$$

$$e = 0.18 \text{ cm}$$

$$df = 0.0475 \text{ cm}$$

La figura 5.2 presenta las filetas ó crestas del husillo del extrusor.

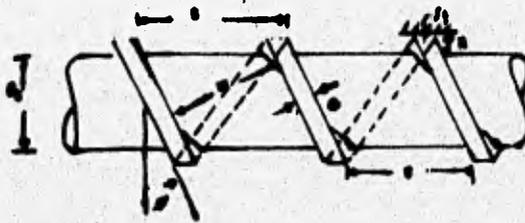


Figura 5.2: geometría de un husillo simple

El valor de H varía en la zona de bombeo del extrusor. Este valor fue estimado a partir de los datos experimentales. La figura 5.3 muestra mediciones del gasto másico en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza abierta para tres diferentes polímeros. Se observa que cada material presenta una pendiente diferente.

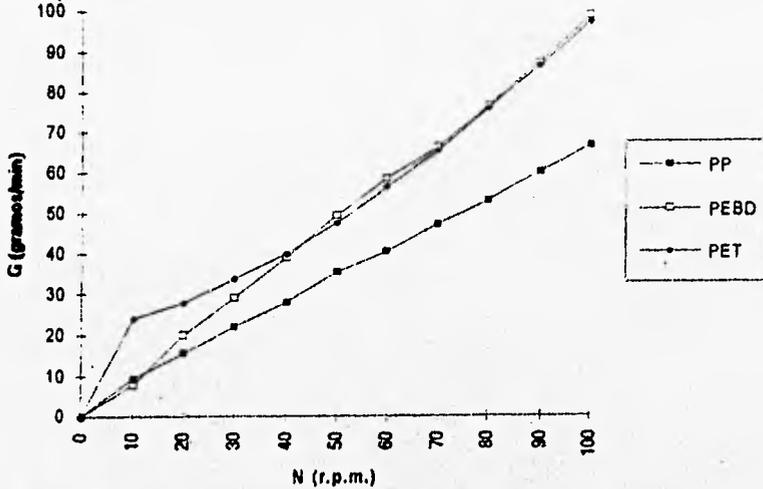


Figura 5.3: Gráfica de Gasto másico en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza abierta

El valor de H es calculado despejando H de la ecuación 5.10 e igualando la ecuación 5.10 con la ecuación 5.19:

$$H = \frac{\frac{A'}{\rho m} - 2\pi^2 D^2 \text{sen} \phi}{\pi^2 D^3 \tan \phi - \pi^2 D \text{sen} \phi} \quad (5.22)$$

El valor de H , el cual varía apreciablemente en la zona de bombeo del extrusor, fue estimado a partir de datos experimentales. Esto se hace con el objeto de obtener un valor promedio lo más apegado a la operación del extrusor. Los valores de A' que son los valores de las pendientes obtenidas a cabeza abierta a partir de la gráfica de gasto másico vs. N (r.p.m.) se muestran en la tabla 5.1 al igual que los valores de A en cm^3 ($A = \frac{A'}{\rho m}$) y de la H para cada compuesto.

Tabla 5.1: Diferentes pendientes obtenidas para los diferentes polímeros utilizados, a cabeza abierta

Polímero	A' [g]	A [cm ³]	h [cm]	ρ_m [$\frac{g}{cm^3}$]	ρ_s [$\frac{g}{cm^3}$]
Poliétileno (PEBD)	1.015	1.2357	0.0363	0.821	0.925
Polipropileno	0.6462	0.6889	0.0196	0.938	1.10
PET	1.0351	0.8301	0.0182	1.247	1.37

En la tabla 5.2 se presentan los datos experimentales a cabeza cerrada realizados a una Temperatura aproximada de 240 °C.

Tabla 5.2: Poliétileno de Baja Densidad (PEBD) con tipo de boquilla capilar: Dimensiones $D = .05$ pulgadas y longitud de $L = 1$ pulgada

R.P.M	QA [$\frac{cm^3}{min}$]	Q [$\frac{cm^3}{min}$]	Presión [Psi]	Temperatura [°C]
10	13.111	6.36	899	236
20	25.22	14.41	1376	236
40	47.62	27.51	1528	237
60	71.42	44.18	1678	239
80	92.23	57.71	1794	238
100	119.04	67.35	2354	238

Tabla 5.3: Polipropileno con tipo de boquilla capilar: Dimensiones $D = .05$ pulgadas y longitud de $L = 1$ pulgada

R.P.M	$QA \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right]$	$Q \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right]$	Presión [Psi]	Temperatura [°C]
10	9.92	6.2200	621	241
20	16.57	14.7256	1262	239
40	29.87	28.2627	1334	241
60	43.17	41.8054	1556	240
80	56.48	55.3396	1654	239
100	69.78	68.8772	2241	239

Tabla 5.4: Polietilentereftalato con tipo de boquilla capilar: Dimensiones $D = .05$ pulgadas y longitud de $L = 1$ pulgada

R.P.M	$QA \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right]$	$Q \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right]$	Presión [Psi]	Temperatura [°C]
10	10.14	7.3454	332.1	242
20	17.67	16.6800	484.7	241
40	32.10	29.2800	1036.9	243
60	45.17	44.8500	1589.1	241
80	62.85	61.9800	2141.3	240
100	81.75	78.2000	2673.1	240

Tabla 5.5: Polietileno de Baja Densidad (PEBD) con tipo de boquilla en ranura: Dimensiones de salida, largo, ancho y espesor 14.3, 10.16 y 0.14 cms.

R.P.M	QA [$\frac{cm^3}{min}$]	Q [$\frac{cm^3}{min}$]	Presión [Psi]	Temperatura [°C]
10	13.110	10.40	232.5	234
20	25.220	23.40	332.5	236
40	47.620	45.82	387.0	237
60	71.420	68.64	448.0	237
80	92.230	92.01	531.5	238
100	119.040	117.32	769.0	238

Tabla 5.6: Polipropileno con tipo de boquilla en ranura: Dimensiones de salida, largo, ancho y espesor 14.3, 10.16 y 0.14 cms.

R.P.M	QA [$\frac{cm^3}{min}$]	Q [$\frac{cm^3}{min}$]	Presión [Psi]	Temperatura [°C]
10	9.92	8.5	726.40	238
20	16.57	16.25	889.23	239
40	29.87	29.33	982.94	239
60	43.17	42.00	1042.14	238
80	56.48	56.00	1086.49	237
100	69.78	67.12	1122.08	239

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Tabla 5.7: Polietilentereftalato con tipo de boquilla en ranura: Dimensiones de salida, largo, ancho y espesor 14.3, 10.16 y 0.14 cms.

R.P.M	QA $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$	Q $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$	Presión [Psi]	Temperatura [°C]
10	10.14	7.69	77.5	223
20	17.67	12.30	145.5	241
40	32.10	29.23	238	242
60	45.17	44.61	443.5	242
80	62.85	61.53	586.0	243
100	81.75	82.30	769.0	244

A partir de la figura 5.4 se muestran las mediciones hechas a cabeza cerrada.

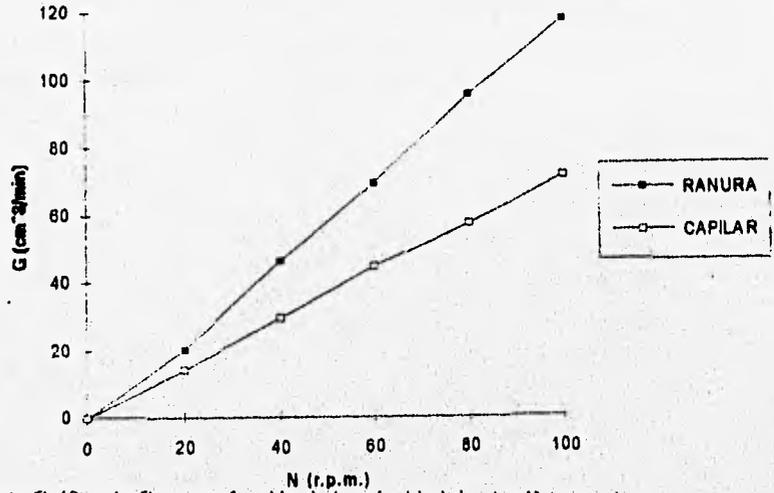


Figura 5.4: Gráfica de Gasto en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza cerrada (PEBD)

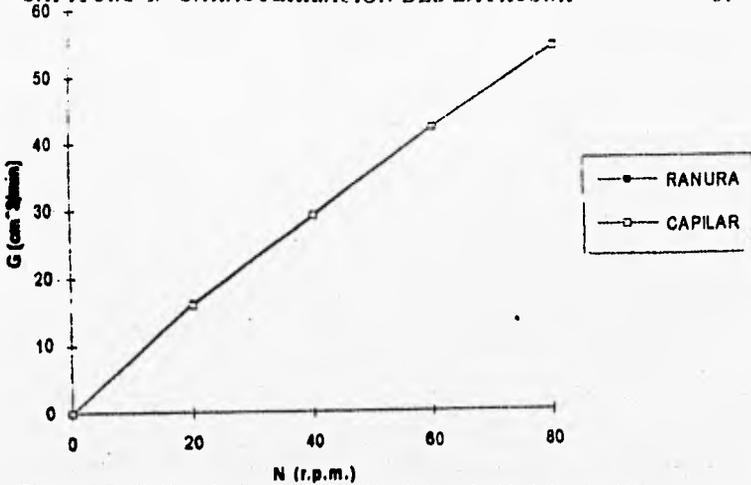


Figura 5.5: Gráfica de Gasto en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza cerrada (Polipropileno)

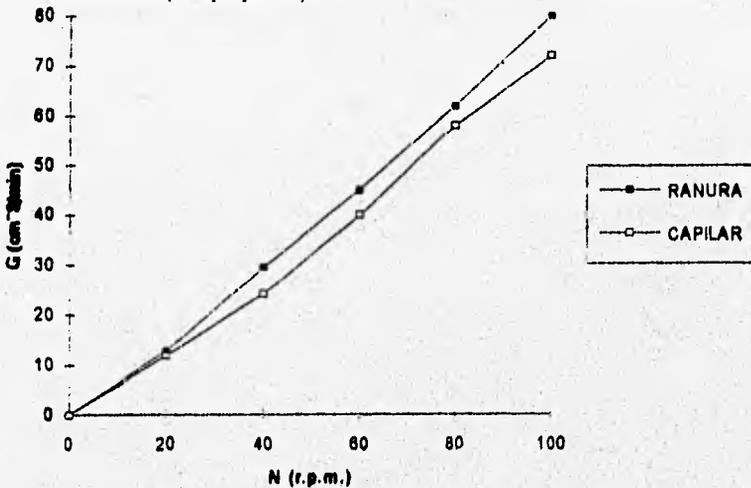


Figura 5.6: Gráfica de Gasto en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza cerrada (PET)

De las regresiones hechas para cada compuesto y tipo de boquilla (valores de Q de la tabla 5.2 a la tabla 5.7) las pendientes obtenidas en la tabla 5.8:

Tabla 5.8: Diferentes pendientes obtenidas para los diferentes polímeros utilizados, a cabeza cerrada

Polímero	Capilar en (cm^3)	Ranura en (cm^3)
Poliétileno (PEBD)	0.77	1.21
Polipropileno	0.620	0.652
PET	0.771	0.803

En la figura 5.7 se presentan las gráficas de la presión en función de la velocidad de giro N . Los datos obtenidos experimentales al realizarles una regresión, este se comporta a una ley de potencias.

$$\log P = \log P_0 + n \log N \text{ ó } P = P_0 N^n \quad (5.23)$$

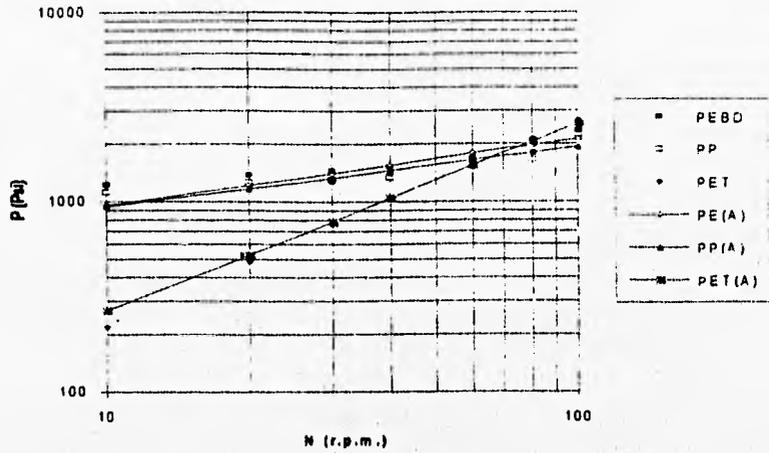


Figura 5.7: Gráfica de la presión en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza cerrada (boquilla capilar)

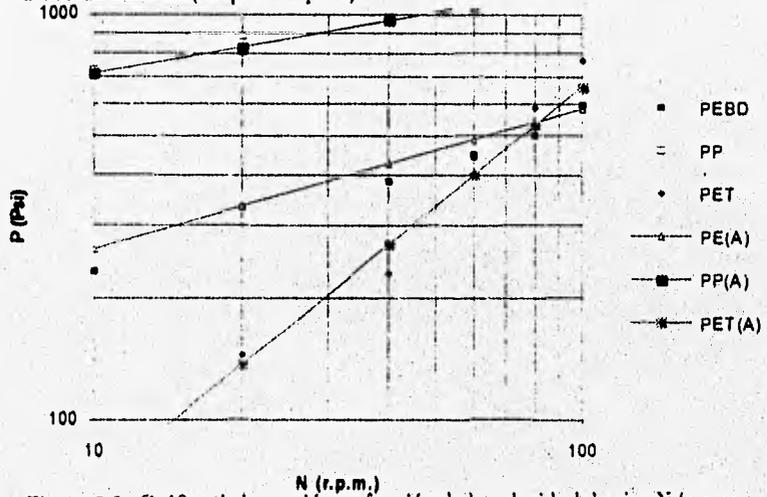


Figura 5.8: Gráfica de la presión en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a cabeza cerrada (ranura)

Para las dos boquillas utilizadas los datos de las pendientes se muestran en la tabla 5.9:

Tabla 5.9: Valores de las constantes P_o y n para los diferentes polímeros utilizados

Polímero	P_o (capilar)	n (capilar)	P_o (ranura)	n (ranura)
Polietileno (PEBD)	427.927	0.3483	119.11	0.3448
Polipropileno	457.62	0.3127	329.306	0.2497
PET	28.05	.985	7.311	.978

De las tablas y figuras que se muestran en este capítulo se pueden elaborar los diagramas de operación. De acuerdo a la línea de operación para un extrusor:

$$Q = Q_A - Q_P \quad (5.24)$$

donde Q_P es el gasto de retropresión:

$$Q_P = C \frac{\Delta P}{\mu} \quad (5.25)$$

Para el extrusor de doble husillo el gasto de retropresión depende de tres flujos que son por calandreo, por presión y por fileta que son mostrados en las ecuaciones 5.7 5.12 y 5.13. Donde sólo son de retropresión los términos que dependen de la presión.

Los valores de C dependen sólo de valores geométricos y son calculados a partir de la ecuación 5.21. Estos valores de C se presentan en la tabla 5.10:

Tabla 5.10: Tabla de valores de C para cada polímero

Polímero	C en cm^3
Poliétileno (PEBD)	2.1574×10^{-7}
Polipropileno	3.4737×10^{-7}
PET	6.699×10^{-7}

Sustituyendo las ecuaciones 5.19 y 5.25 en la ecuación 5.24 se obtiene:

$$Q = AN - \frac{C}{\mu} \Delta P \quad (5.26)$$

En donde $\frac{C}{\mu}$ es la pendiente y AN es la ordenada al origen.

Las líneas de operación dependen de N y de la viscosidad μ . A partir de la figura 5.9 se muestran los diagramas de operación para cada uno de los polímeros utilizados. Las líneas que parten de la ordenada al origen son las de la boquilla a una determinada velocidad de giro y la línea que parte del origen es la del dado. Los puntos de intersección de esta línea con las líneas de las boquillas determinan los puntos de operación del extrusor. Se observa que en la boquilla de ranura se obtienen mayores gastos, esto hace que las pendientes sean mayores para la boquilla de ranura. Se obtienen mayores presiones en la boquilla capilar ya que su área de salida es muy pequeña debido a que su diámetro es muy pequeño, mientras que para ranura su área de salida es más grande que la del capilar.

A partir de la figura 5.12 se presentan los Diagramas de Operación de boquilla de ranura.

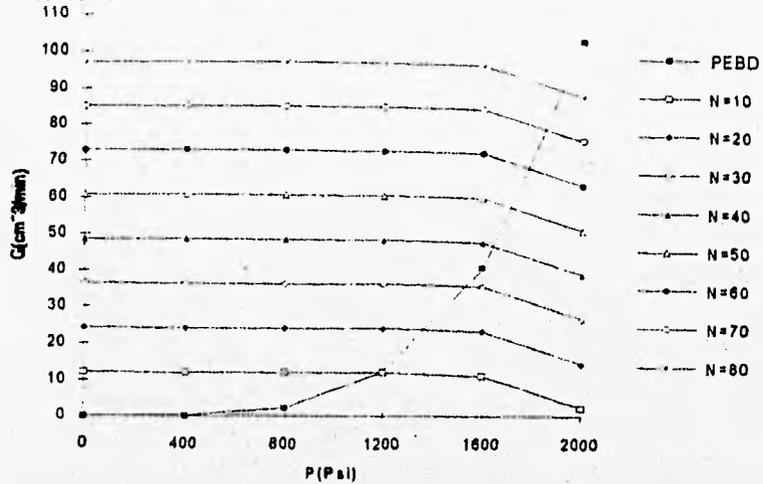


Figura 5.9: Diagrama de Operación para el Polietileno (PEBD) en boquilla capilar

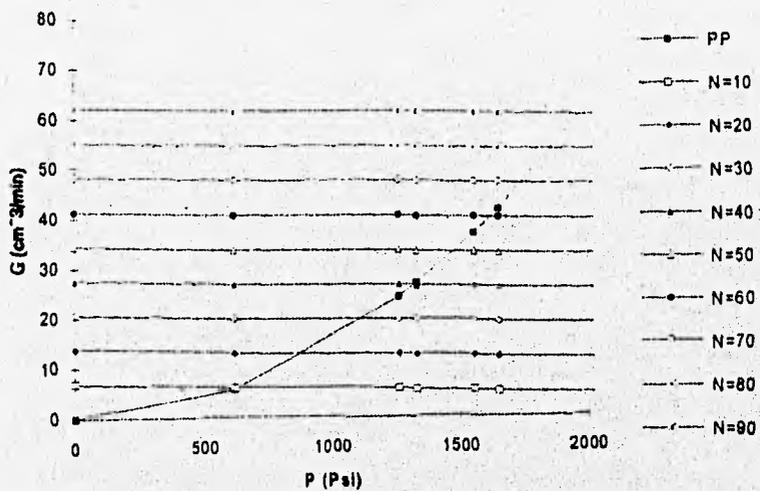


Figura 5.10: Diagrama de Operación para el Polipropileno en boquilla capilar

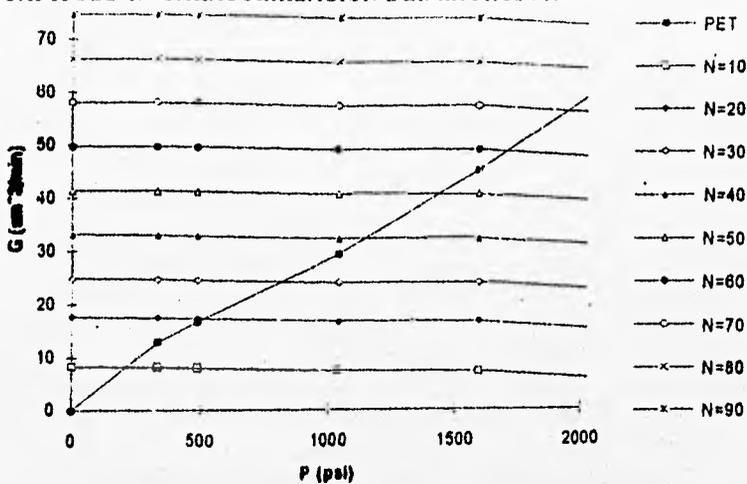


Figura 5.11: Diagrama de Operación para el PET en boquilla capilar

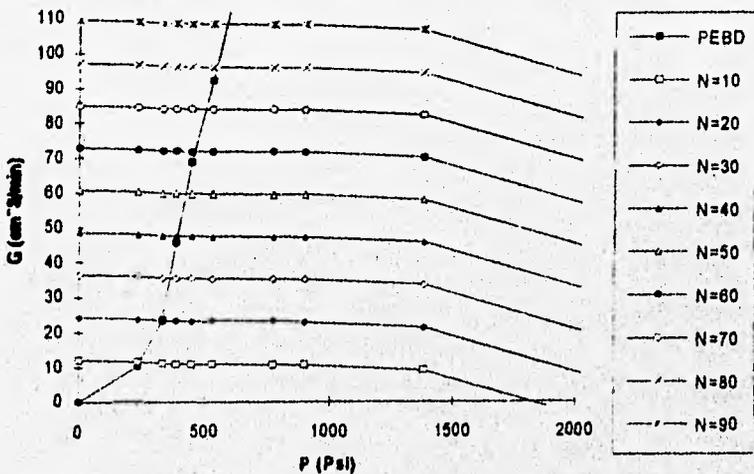


Figura 5.12: Diagrama de Operación para el Polietileno (PEBD) en ranura

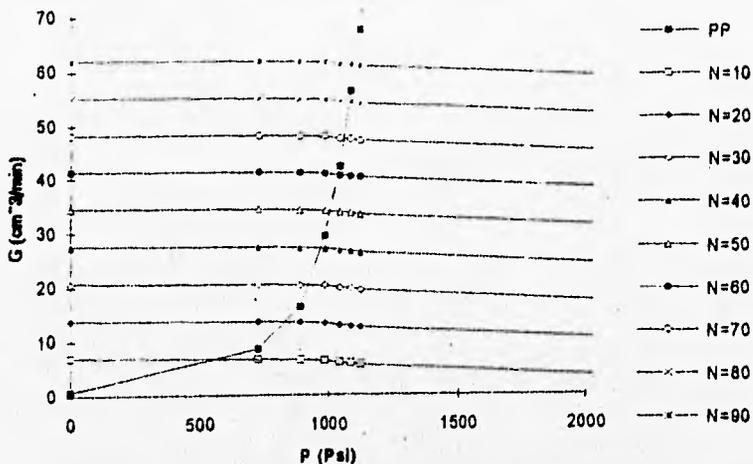


Figura 5.13: Diagrama de Operación para el Polipropileno en ranura

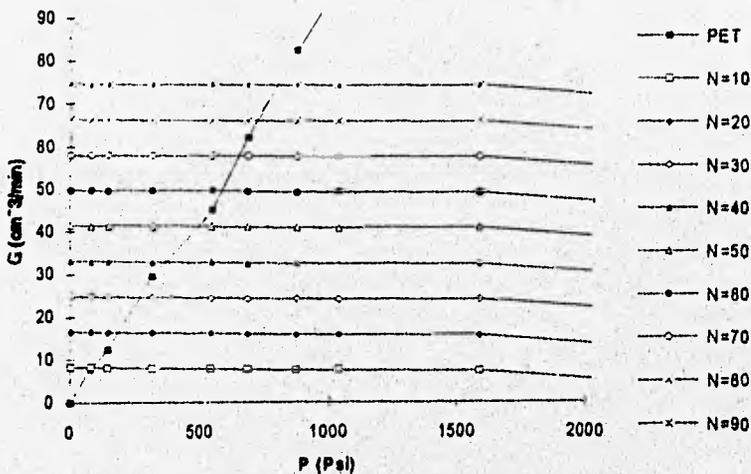


Figura 5.11: Diagrama de Operación para el PET en ranura

A partir de los diagramas de operación es posible calcular la viscosidad a un valor de N (r.p.m.) evaluando las pendientes de la línea de operación del husillo. Esto se puede hacer usando las ecuaciones 5.26 y 5.23.

$$\mu = \frac{C \Delta P}{A N - Q} = \frac{C P_o N^n}{A N - M N} = \frac{C P_o N^{n-1}}{A - M} = K'_o N^{n-1} \quad (5.27)$$

Donde M es la pendiente obtenida por la regresión del gasto a cabeza cerrada mostradas en la tabla 5.8. A partir de los valores de A mostrados en la tabla 5.1, de los valores de C de la tabla 5.10 y de los valores de P_o y n de la tabla 5.9, es posible calcular el valor de K'_o para cada compuesto.

En la tabla 5.11 se presentan los valores de la constante K'_o .

Tabla 5.11: Tabla de valores de K'_o en *psi - seg* para cada polímero

Polímero	Capilar	Ranura
Polietileno (PEBD)	0.1084	0.1333
Polipropileno	0.1423	0.1761
PET	0.0136	0.0138

En la figura 5.15 presenta la variación de la viscosidad con la velocidad de giro.

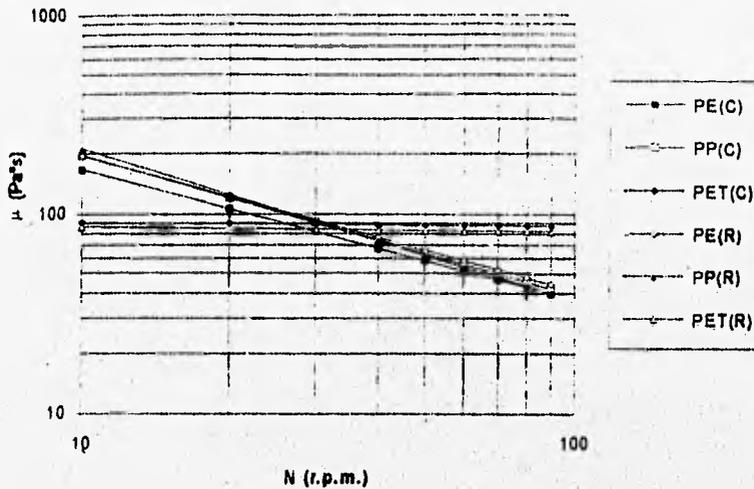


Figura 5.15: Gráfica de Viscosidad en función de la velocidad de giro N (r.p.m.) a partir de K'_0

La ecuación 5.27 sigue una ley de potencias en función N con exponente $(n - 1)$, en donde n es el exponente de la ley de potencia (ver tabla 5.9).

Para encontrar la relación de la viscosidad μ con la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ en el extrusor, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi D N \cos \phi}{H} \quad (5.28)$$

Sustituyendo la ecuación 5.28 en la ecuación 5.27 se obtiene:

$$\mu = K'_0 \left(\frac{H}{\pi D \cos \phi} \right)^{n-1} \dot{\gamma}^{n-1} = K_0 \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5.29)$$

En la tabla 5.12 se presentan los valores de la constante K_0 .

Tabla 5.12: Tabla de valores de K_0 en $\text{psi} - \text{seg}$ para cada polímero

Polímero	Capilar	Ranura
Poliétileno (PEBD)	3.176	3.592
Polipropileno	4.7183	7.356
PET	0.0152	0.0175

En la figura 5.16 se presenta la variación de la viscosidad con la velocidad de corte para capilar y ranura.

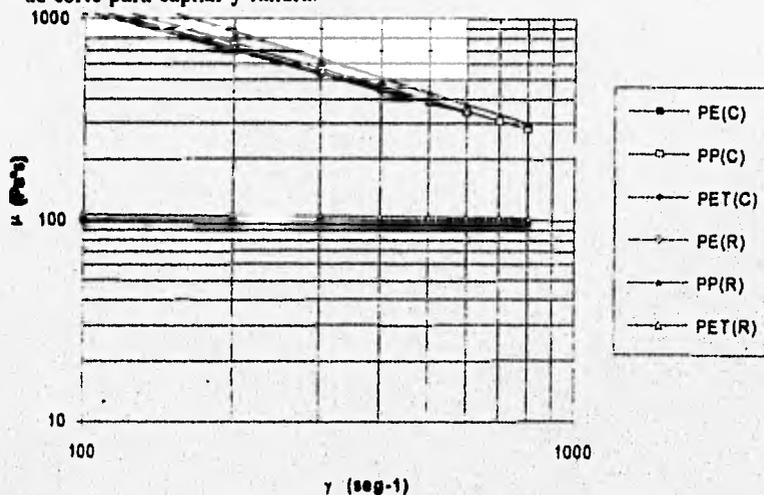


Figura 5.16: Gráfica de Viscosidad en función de la velocidad de corte (γ) a partir de K_0

5.2 Reología

La reología se define como la ciencia que estudia el flujo y la deformación de los materiales, la cual sirve para entender, modificar y optimizar los parámetros de proceso.

5.2.1 Reología Capilar

Las ventajas que presenta la reología capilar para obtener viscosidades, esfuerzos y velocidades de corte son [37]:

- Las condiciones son similares a los procesos de extrusión e inyección.
- Se pueden trabajar en un amplio intervalo de esfuerzos cortantes.
- Da información del hinchamiento de la boquilla, defectos del extrudado e inestabilidades en el material.

La desventaja que tiene este método es que el esfuerzo no es constante, este varía a lo largo del capilar.

El reómetro capilar continuo que se utilizó está adaptado a un extrusor de doble husillo, sólo se utilizó un capilar cuyas dimensiones son: Diámetro de 0.05 pulgadas, longitud de una pulgada y un ángulo de 90°. En este equipo se controla la temperatura midiéndose la caída de presión y el gasto a varias velocidades del extrusor. A los datos experimentales se les aplicó la corrección de Rabinowitsch, ya que se utilizó sólo un capilar, lo que no permite realizar la corrección de Bagley. Estas correcciones se describen posteriormente.

Las ecuaciones que se utilizaron para esto fueron considerando flujo circular longitudinal en un tubo, usando un tubo capilar para hacer las mediciones de gasto experimentalmente. Este flujo es conocido como flujo Poiseuille o flujo de presión. Las ecuaciones utilizadas se muestran a continuación:

$$\gamma = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (5.30)$$

$$\tau = \frac{\Delta P R}{2L} \quad (5.31)$$

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (5.32)$$

donde:

γ = velocidad de corte en seg^{-1}

Q = Gasto Volúmetrico en $\frac{\text{cm}^3}{\text{seg}}$

R = Radio en cm

τ = esfuerzo cortante en $\frac{\text{D}}{\text{cm}^2}$

ΔP = caída de presión del capilar en $\frac{\text{D}}{\text{cm}^2}$

L = longitud de los husillos en cm

μ = viscosidad del polímero en $\frac{\text{D}^2}{\text{cm}^2}$

A partir de las ecuaciones 5.30 5.31 y 5.32 se obtienen los datos de velocidad de corte, esfuerzo cortante y viscosidad respectivamente.

Las gráficas de viscosidades obtenidas tanto por las curvas del extrusor como por reología son viscosidades aparentes ya que son obtenidos a velocidades de corte aparentes. Para poder hacer la corrección respectiva, es decir, convertir estas viscosidades aparentes a viscosidades reales es necesario analizar si los fluidos tienen comportamiento newtoniano ó no, para tal caso hay que analizar la ecuación de ley de potencia de flujo y obtener la velocidad de corte real de la cual es posible calcular la viscosidad real de acuerdo a la ecuación 5.32. La ecuación queda representada de la siguiente forma:

$$\gamma_w = \left(\frac{3n + 1}{4n} \right) \left(\frac{4Q}{\pi R^3} \right) \quad (5.33)$$

Donde n es el índice de la ley de potencia y la pendiente obtenida a partir de la gráfica $\text{LOG}(\tau)$ vs. $\text{LOG}(\gamma)$ y la ordenada al origen es el factor de consistencia llamado K .

Esta ecuación puede ser usada para calcular el error involucrado usando la velocidad de corte aparente como un estimado del valor real. Por ejemplo cuando n es 0.5, la velocidad de corte es 25 % más grande que la aparente.

Si se obtienen caídas de presión para una variedad de velocidades de corte se puede hacer una curva de $\text{LOG}(\dot{\gamma})$ vs. $\text{LOG}(\tau)$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$\dot{\gamma} w = \left(\frac{4Q}{\pi R^3} \right) \left(\frac{3 + b}{4} \right) \quad (5.34)$$

Donde b:

$$b = \frac{d \log \left(\frac{4Q}{\pi R^3} \right)}{d \log \left(\frac{-\Delta PR}{2L} \right)} \quad (5.35)$$

El término b es usualmente llamado corrección de Rabinowitsch por comparación con la ecuación 5.33 se puede ver que este término representa la desviación del comportamiento Newtoniano donde $b = \frac{1}{n}$.

Para este tipo de análisis también existe otra corrección que es la de Bagley la cual es de uso frecuente se muestra en la siguiente forma [37]:

$$\tau w = \frac{\Delta P}{2 \left(\frac{L}{R} + e \right)} \quad (5.36)$$

Donde e es la corrección de Bagley. Esta corrección compensa la presión debida a la entrada. Si el capilar tiene una L/D mayor a 15 y el ángulo de entrada es de 90° , la corrección es mínima y se puede omitir [38].

5.2.2 Viscosidades en boquilla de ranura

Para el cálculo de viscosidades en ranura se usan ecuaciones similares a las de flujo Poiseuille teniendo las mismas consideraciones físicas pero estas ecuaciones son diferentes debido a la geometría utilizada. Las ecuaciones utilizadas en ranura son:

$$\gamma = \frac{6Q}{B^3w} \quad (5.37)$$

$$\tau = \frac{\Delta PB}{2L'} \quad (5.38)$$

$$\mu = \frac{wB^3\Delta P}{12QL'} \quad (5.39)$$

Donde w es el ancho de la ranura (cm^3); B la altura de la ranura (cm) y L' es la longitud de la ranura (cm) y cuyos valores son 0.97, 0.12 y 0.75 centímetros respectivamente.

Para los datos obtenidos en boquilla de ranura se sigue un procedimiento similar que al flujo de presión de acuerdo a una ley de potencia pero haciendo el análisis en coordenadas rectangulares se obtiene otro factor de corrección:

$$\gamma w = \frac{\gamma(1+2n)}{3n} \quad (5.40)$$

A partir de una gráfica logarítmica de Esfuerzo cortante vs. Velocidad de Corte se obtienen los valores de índice de ley de potencia y factor de consistencia de los cuales se hacen las respectivas correcciones de acuerdo a la ecuación 5.34 junto con 5.40.

5.2.3 Comparación con los datos obtenidos por las curvas del extrusor

Los datos obtenidos en la zona de entrega del husillo se comparan con los obtenidos en las boquillas. Para boquilla capilar son los calculados a partir de reología capilar. Usando las constantes K_0 mostradas en la tabla 5.12 y los datos obtenidos en las boquillas de μ contra γ se realiza la comparación obtenida en gráficas *LOG/LOG*.

A partir de la figura 5.17 se muestran las viscosidades reales, las viscosidades se convierten del sistema *C.G.S.* al sistema internacional de unidades *S.I.*.

En la figura 5.17 existe mayor desviación de los datos obtenidos por boquilla capilar comparados a los obtenidos por reología capilar, existen viscosidades más altas en la zona de entrega del husillo que a la salida. Se presenta un error entre 5 y 3 % siendo más similares a velocidades de corte más bajas ya que el valor de $n - 1$ es ligeramente mayor en los datos de la zona de entrega. En boquilla capilar las velocidades de corte (γ) son mucho más altas y sólo se interceptan los valores de γ con los valores del extrusor en los valores de velocidades de corte más altas obtenidas en el extrusor.

En la figura 5.17 existe mayor desviación de los datos obtenidos por boquilla en ranura comparados a los obtenidos por reología capilar, existen viscosidades más altas en la zona de entrega del husillo que a la salida en ranura. Se presenta un error entre 13 y 10 %. Las viscosidades en ranura experimentalmente son obtenidas a velocidades de corte menores que las obtenidas por reología capilar.

En la figura 5.18 se obtienen viscosidades más altas en la zona del extrusor. A velocidades de corte bajas el error es más grande aunque las velocidades de corte en donde se interceptan son las máximas obtenidas en el extrusor y las mínimas en la boquilla el error esta entre 11 y 8 %. En ranura se obtienen velocidades de corte similares tanto en el extrusor como en la boquilla.

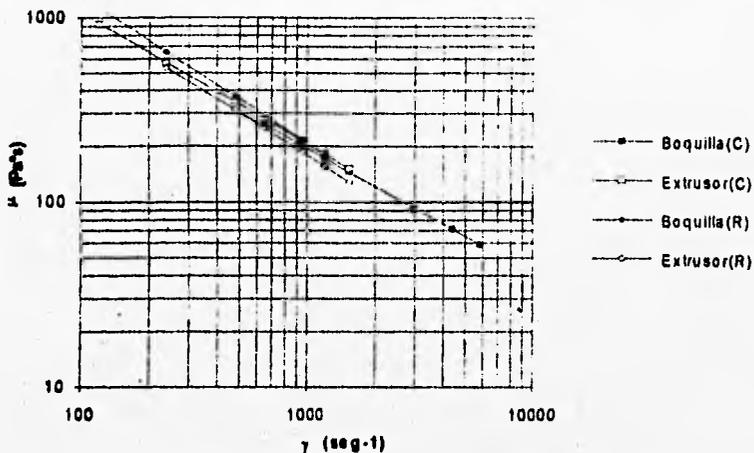


Figura 5.17: Gráfica de Viscosidad vs. Velocidad de corte para PEBD

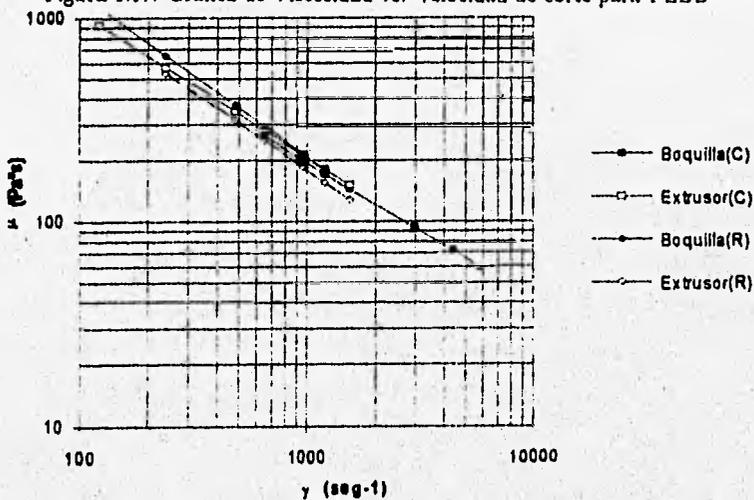


Figura 5.18: Gráfica de Viscosidad vs. Velocidad de corte para PP

En la figura 5.19 se obtienen viscosidades similares aunque las obtenidas en la zona del extrusor son ligeramente menores que las obtenidas por reometría capilar caso diferente a los otros polímeros. En ranura (figura 5.19) se obtienen viscosidades mayores (15 % en la boquilla que en la zona del extrusor) a velocidades de corte semejantes.

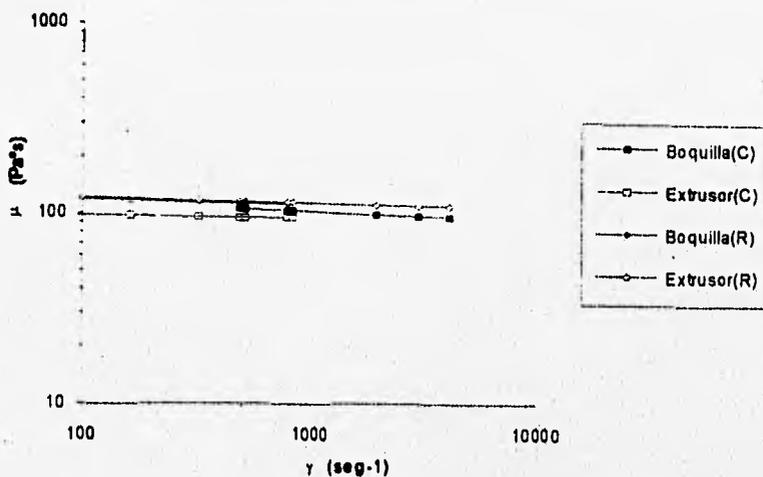


Figura 5.19: Gráfica de Viscosidad vs. Velocidad de corte para PET

En la tabla 5.13 y 5.14 se muestran los valores del índice de ley de potencia y factor de consistencia.

Tabla 5.13: Tabla de valores n

Polímero Usado	Boquilla Capilar	Extrusor Capilar	Boquilla Ranura	Extrusor Ranura
Polietileno (PEBD)	0.3233	0.3181	.283	0.3439
Polipropileno	0.3203	0.3130	0.238	0.2511
PET	0.985	0.978	0.9707	0.9491

Tabla 5.14: Tabla de valores K

Polímero Usado	Boquilla Capilar	Extrusor Capilar	Boquilla Ranura	Extrusor Ranura
Poliétileno (PEBD)	3.5562	3.176	3.193	3.681
Polipropileno	3.477	4.7001	10.151	7.032
PET	0.021	0.0148	.0198	.0152

En general los valores obtenidos de viscosidades por ranura son más altos que los obtenidos por reometría capilar aunque al realizarles la corrección de acuerdo a la ley de potencia los valores presentan más semejanza ya que se obtienen desviaciones mayores en placas rectangulares a un valor similar de índice de potencia.

Capítulo 6

Resultados y Discusión

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos de las diferentes sistemas de mezclas realizadas así como aditivos y propiedades ópticas.

6.1 PET virgen (PETV) y PET reciclado (PETR)

6.1.1 Análisis térmico

Los termogramas que se obtuvieron de los respectivos estudios térmicos del calorímetro diferencial de barrido (CDB) se muestran en la figura 6.1.

El termograma para el PET cristalino no muestra puntos de cristalización. En este diagrama se obtiene una cristalinidad de 20 % más alta que el PET amorfo. No se distingue una temperatura de transición vítrea (T_g).

El termograma para el PET amorfo muestra un punto de cristalización y un punto de fusión ligeramente más alto que el del PETR.

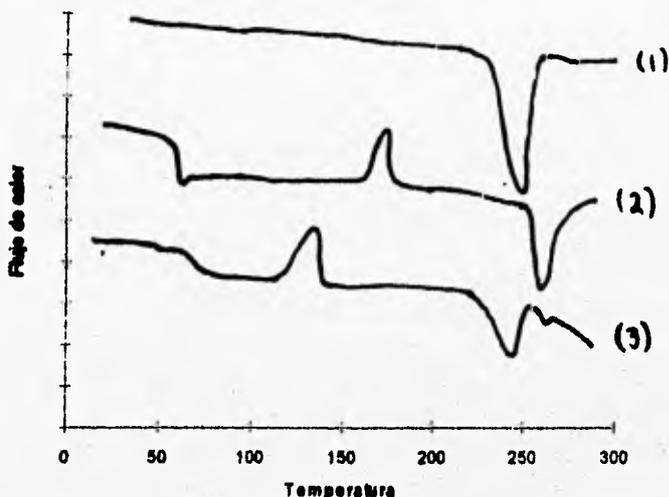


Figura 6.1: Termograma de diversos tipos de PET: (1) PETV, (2) PET amorfo, (3) PETR.

El termograma para el PETR muestra puntos de cristalización, observándose claramente que su cristalinidad es menor a la del PET virgen amorfo y también su calor de fusión. También presenta puntos de fusión y cristalización menores lo cual es debido a la degradación e impurezas que contiene.

Para calcular la cristalinidad se puede utilizar la ecuación de:

$$\% \text{ de crist} = \frac{\Delta H^*}{\Delta H^o} \quad (6.1)$$

Donde ΔH^* representa el calor de fusión obtenido en forma experimental y ΔH^o representa el calor de fusión obtenido en forma teórica, considerando la formación completa de un cristal el cual ya ha sido obtenido y su valor es 117.6 J/g (A. Mahta et. al. [32]).

En la tabla 6.1 se muestran las temperaturas de transición vítrea, la temperatura de fusión y la temperatura de descomposición que es obtenida por análisis termogravimétrico (ATG) (ver figura A.1 y A.2 de diferentes tipos de PET¹). Se muestra que existe degradación debido al descenso tanto de la temperatura de fusión como la de descomposición. Estos puntos se ven disminuidos debido a una ruptura de cadenas que provocan disminución del peso molecular.

Tabla 6.1: Datos obtenidos a partir del CDB y ATG para PET

Mezcla	T_g °C	$\frac{\Delta H_{cris}}{g}$	T_{cris} °C	$\frac{\Delta H_f}{g}$	T_f °C	% crist. % $_{cris}$.	T_d °C
PETVc	78.16			47.34	250.49	40.25	360.17
PETVa	71.07	26.88	142.27	31.67	258.22	26.93	351.62
PETR	75.34	24.18	133.86	32.13	248.26	27.32	351.35

¹PETVc es PET virgen cristalino, PETVa es PET virgen amorfo y PETR es PET reciclado.

6.1.2 Propiedades Mecánicas

Los resultados obtenidos tanto del PET virgen como del reciclado se muestran en la tabla 6.2.

Tabla 6.2: Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal de distintos tipos de PET

Tipo de PET	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación mm/mm
PET virgen cristalino	50.87 MPa	31.94 MPa	1130 MPa	410.48 %
PET reciclado	46.50 MPa	44.70 MPa	811 MPa	435.13 %

Tabla 6.3: Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal de distintos tipos de PET

Tipo de PET	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación mm/mm
PET virgen cristalino	37.53 MPa	30.82 MPa	880.3 MPa	4.91 %
PET reciclado	34.30 MPa	18.00 MPa	821.6 MPa	6.5 %

Al comparar el PET virgen y el reciclado se observa que existe una disminución de las propiedades mecánicas del PET reciclado, entre un 10 a 30 %. La disminución de las propiedades mecánicas en las probetas transversales es menor que en las longitudinales lo cual puede ser debido a que hay más entrecruzamientos debido a la degradación.

6.2 Mezclas de PETR con PEBD

Las concentraciones y las condiciones de procesamiento se muestran en la sección 4.8.2. Con estos datos se procedió al análisis de resultados.

6.3 Propiedades Mecánicas

Tabla 6.4: Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal de los compuestos puros

Polímero	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación mm/mm
PETV	50.87 MPa	31.94 MPa	1130 MPa	410.48 %
PETR	46.50 MPa	44.70 MPa	811 MPa	435.13 %
PEBD	18.24 MPa	16.41 MPa	310 MPa	910.14 %
BAC	67.76 MPa	66.1 MPa	1707 MPa	10.14 %

Las propiedades mecánicas se muestran a partir de la figura 6.2. En estas gráficas el número que se presenta al lado de la abreviatura indica el % en peso y la abreviatura indica la sustancia. Las sustancias mezcladas son: peróxido de benzoilo (*POB*), hule butilacrilato (*BAC*), hule butilacrilato con 1,4-diaminociclohexano (*BANH*).

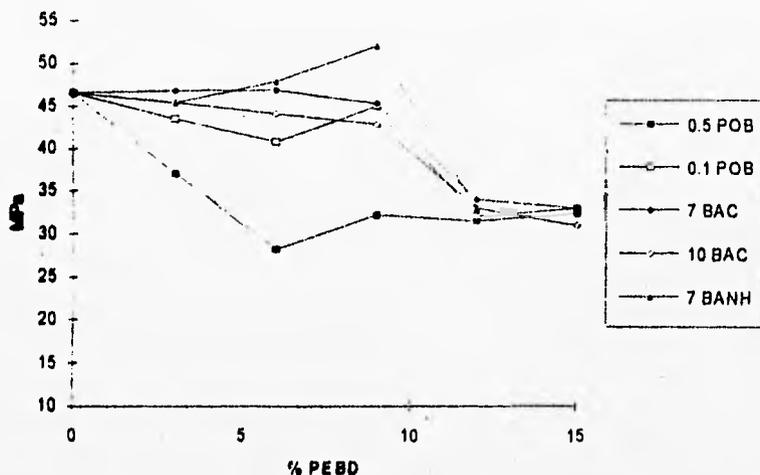


Figura 6.2: Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PEBD

De las mezclas con PEBD se encontró que sus mejores propiedades mecánicas fluctuaban entre un 6 y 9 % en peso. Cuando se usó BAC como tercer compuesto se observó que con 7 % en peso de éste se obtuvieron mejores propiedades mecánicas. La mejor mezcla del sistema PETR-PEBD-BAC presentó mejores propiedades mecánicas respecto al PETR pero menores que el PETV.

La resistencia a la tensión (figura 6.2) más alta se obtuvo en la mezcla PETR-PEBD-BANH siendo mejor que la de PETR y ligeramente menor al PETV. Esto quizás se deba a una disminución del tamaño de partícula de la fase dispersa reflejándose en una mejor miscibilidad.

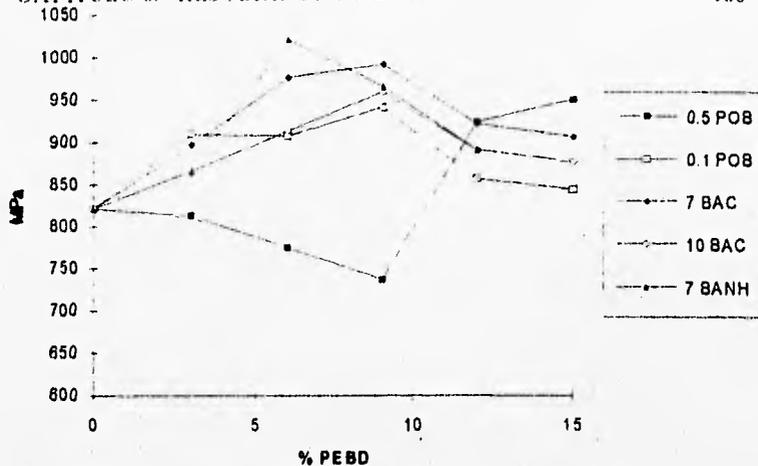


Figura 6.3: Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PEBD

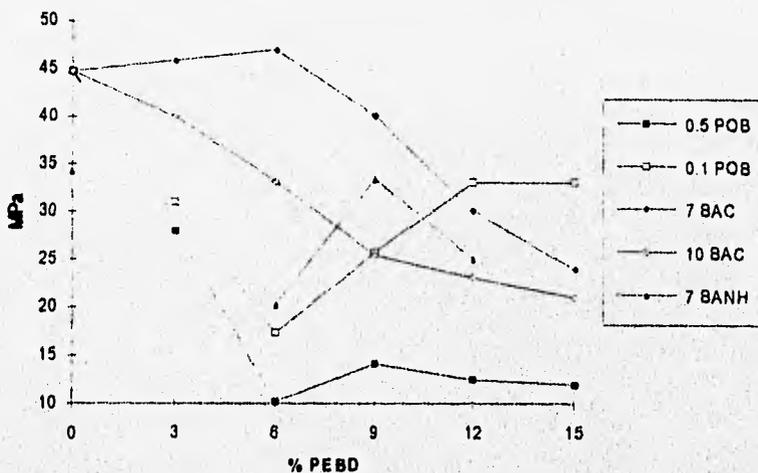


Figura 6.4: Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PEBD

El módulo de Young sólo disminuye en las mezclas hechas con 0.5 % en peso de peróxido de benzoilo (POB). En todas las demás aumenta.

La resistencia a la ruptura para el sistema PETR-PEBD-BAC fueron similares a la resistencia a la tensión. En las mezclas hechas con BAC funcionalizado, la resistencia a la ruptura fue menor que la resistencia a la tensión.

Tabla 6.5: Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal de los compuestos puros

Polímero	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación mm/mm
PETV	37.53 MPa	30.82 MPa	880.3 MPa	4.91 %
PETR	34.30 MPa	18.00 MPa	821.6 MPa	6.5 %
PEBD	18.12 MPa	14.71 MPa	320 MPa	410.14 %
BAC	65.76 MPa	64.9 MPa	1607 MPa	6.14 %

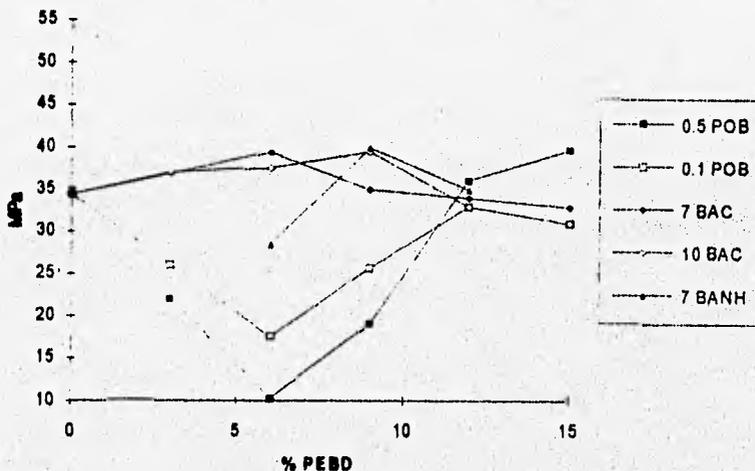


Figura 6.5: Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-PEBD

La resistencia a la tensión para probetas transversales presentan valores menores que para las longitudinales. Este fenómeno también se presenta en la misma forma para el PET.

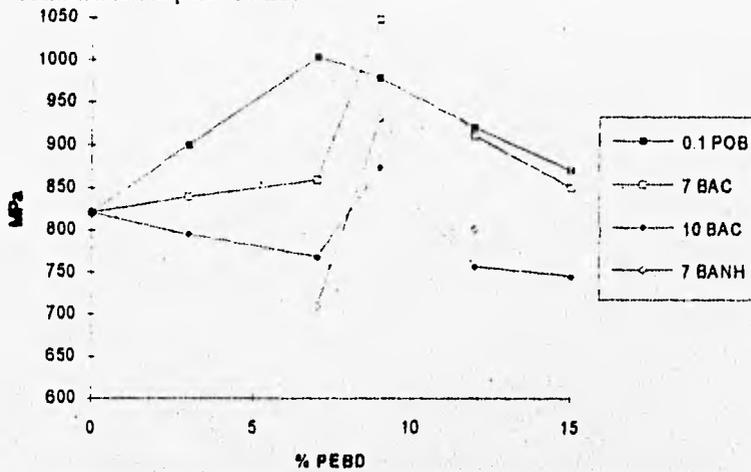


Figura 6.6: Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-PEBD

El módulo de Young para probetas transversales es similar a los obtenidos en probetas longitudinales.

La resistencia a la ruptura en probetas transversales dan resultados muy similares a los obtenidos en las probetas longitudinales.

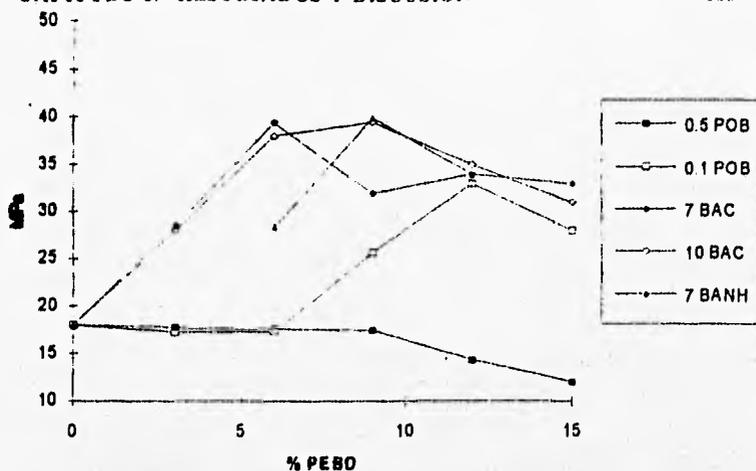


Figura 6.7: Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-PEBD

La elongación en las mezclas con PEBD disminuye el 54 % con respecto al PETR. Las mezclas PETR-PEBD-BAC disminuyen el 68 %. Esto indica que se deforma menos haciéndose más resistente y tenaz. En la tabla 6.6 se muestran las diferentes elongaciones obtenidas de las mezclas más representativas. Usando el hule butilacrilato funcionalizado con amina (BANH) como tercer componente, se obtiene una elongación 6 % menor que el PETR aunque con mejores propiedades mecánicas dándole mayor suavidad superficial, también se obtiene tenacidad ya que se tiene una mejor resistencia a la tensión pero una resistencia a la ruptura más baja que las hechas con BAC a elongaciones mucho más altas indicando así que existe una mejor adhesión de interfases y es de esperarse tener mejores propiedades de impacto de estas mezclas.

Tabla 6.6: Elongación de Mezclas con PEBD

Sistema	PETR	PETR-PEBD	PETR-PEBD-BAC	PETR-PEBD-BANH
% en peso	100/0	91/9	84/9/7	84/9/7
% elong long.	435	197	138	408
% elong trans.	6.5	3.64	7.32	7.323

En la figura 6.8 muestra los diferentes torques² usados a concentraciones de 6 y 9 % en peso de PEBD y 7 % en peso de BAC.

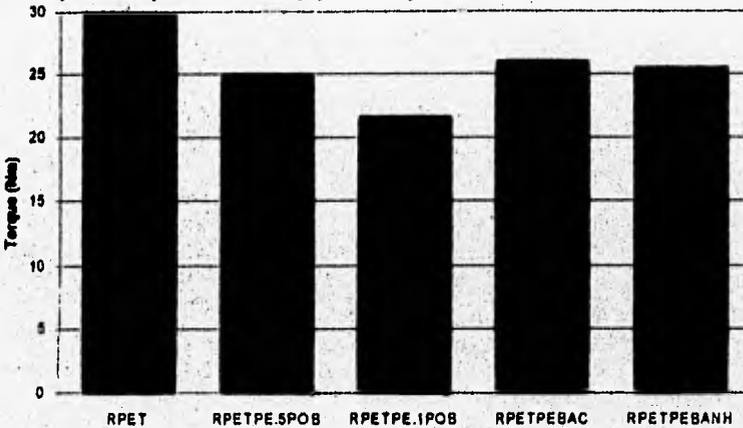


Figura 6.8: Gráfica de Torque para mezclas de PETR y PEBD

En la figura 6.8 se muestra que las mezclas con PEBD y las que usan como tercero BAC tienen un torque un ligeramente más alto que la mezcla binaria con PEBD.

²los torques presentados son un promedio de las variaciones experimentales que sufre el torque durante el intervalo de tiempo en que se procesa el polímero (4 a 6 minutos)

La mezcla ternaria PETR-BANH-PEBD presenta un torque semejante a la hechas con BAC. Al usar BAC en estas aumenta el torque debido a que su viscosidad es más alta lo que opone mayor resistencia para pasar con el extrusor, las mezclas ternarias RPET-PEBD-BAC por el polietileno le dan una mayor procesabilidad, es decir, una mayor fluidez al pasar por los husillos, lo que facilita el proceso de extrusión.

6.3.1 Análisis térmico

La concentración utilizada para realizar los termogramas se fijó a un 9 % en peso de PEBD debido a que a está concentración se obtuvieron mejores propiedades mecánicas y es la zona que puede presentar mayores probabilidades de una mejor miscibilidad, mientras que la cantidad de BAC se fijó a un 7 % en peso por la misma razón.

En los termogramas obtenidos se observa una inmiscibilidad en la mezcla con el PETR ya que presenta dos temperaturas de transición vítrea (T_g) semejantes a la de los polímeros originales.

Con el uso de la ecuación de Fox [29] se obtiene la T_g teórica de una mezcla la cual está dada por:

$$\frac{W}{T_{gm}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}} \quad (6.2)$$

donde W_1 , W_2 y W_3 son las fracciones en peso de los compuestos puros y T_{g1} , T_{g2} y T_{g3} son las temperaturas de transición vítrea de los componentes 1, 2 y 3. W y T_{gm} son la fracción total (1.0) y la temperatura de transición vítrea de la mezcla.

Con esta ecuación es posible calcular la T_g de la mezcla.

Con el uso de BAC como agente modificador se obtienen dos zonas de fusión pero el primero apenas se distingue. En las mezclas ternarias PETR-PEBD-BANH se observa sólo un punto de fusión lo que indica que si existe una mejor miscibilidad, esto trae como consecuencia obtener mejores propiedades mecánicas. Haciendo uso de la ecuación de Fox en los sistemas ternarios se obtiene una T_{gm} de 54.46 °C en donde la T_g de la mezcla ternaria hecha con BANH presenta una T_g más próxima a la teórica mostrando también así una mejor miscibilidad. En la tabla 6.7 se muestran los datos más importantes obtenidos a partir de los termogramas.

Tabla 6.7: Datos obtenidos de CDB para mezclas PETR y PEBD

Mezcla	T_{g1} °C	T_{g2} °C	ΔH_{cris} $\frac{J}{g}$	T_{cris} °C	ΔH_f $\frac{J}{g}$	T_f °C
PETR		75.54	24.18	133.86	32.13	248.26
PETRPEBD 91/9	-27.1	72.64	12.71	116.73	17.13	247.7
PETRPEBDBAC 84/6/7	-27	71.64	10.41	118.03	25.25	248.88
PETRPEBDBANII 84/6/7	-27.1	66.6	22.05	116.77	18.81	246.13

En la figura 6.9 se presentan los diferentes termogramas obtenidos por CDB.

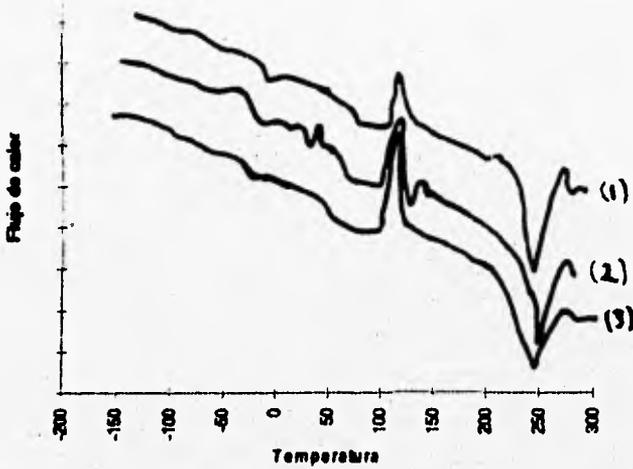


Figura 6.9: Termogramas de mezclas PETR-PEBD: (1) PETR-PEBD, (2) PETR-PEBD-BAC, (3) PETR-PEBD-BANH

6.4 Mezclas de PETR-EVA

Las concentraciones y las condiciones a las cuales se realizaron estas mezclas se muestran en la sección 4.8.3. Con estos datos se procedió al análisis de resultados.

6.4.1 Propiedades Mecánicas

Tabla 6.8: Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal de los compuestos puros

Polímero	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación mm/mm
PETV	50.87 MPa	31.94 MPa	1130 MPa	110.48 %
PETR	16.50 MPa	44.70 MPa	811 MPa	435.13 %
EVA	6.2 MPa	6.03 MPa	13.78 MPa	1125 %
BAC	67.76 MPa	66.1 MPa	1707 MPa	10.14 %

Las propiedades mecánicas se muestran a partir de la figura 6.10. En estas gráficas el número que se presenta al lado de la abreviatura indica el % en peso y la abreviatura indica la sustancia. Los sustancias mezcladas son: peróxido de benzoilo (*POB*), hule butilacrilato (*BAC*), hule butilacrilato con 1,4-diaminociclohexano (*BANH*).

La resistencia a la tensión cayó en las mezclas que usaron peróxido, pero se mejoraron ligeramente con respecto al PETR las mezclas que usaron BAC como agente modificador. Las mezclas que usaron BAC con amina mejoraron en un 11 % respecto al PETR y fueron ligeramente mejores que el virgen teniendo un torque similar a las mezclas hechas con BAC.

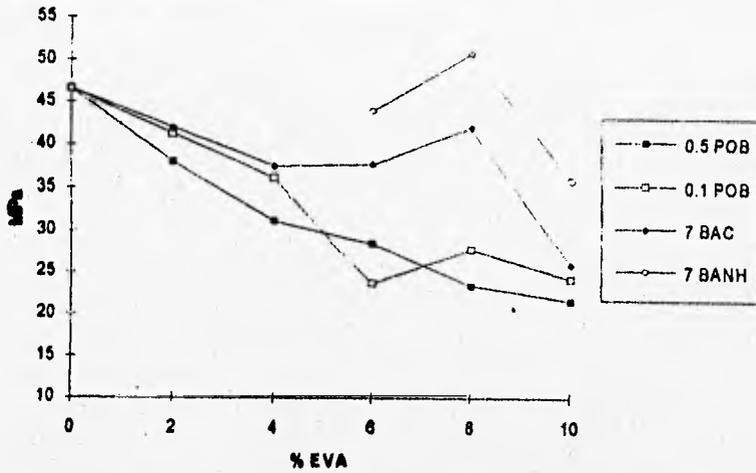


Figura 6.10: Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-EVA

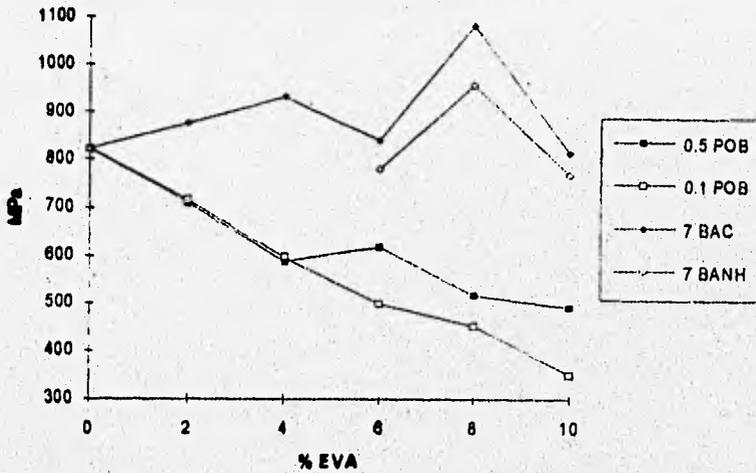


Figura 6.11: Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-EVA

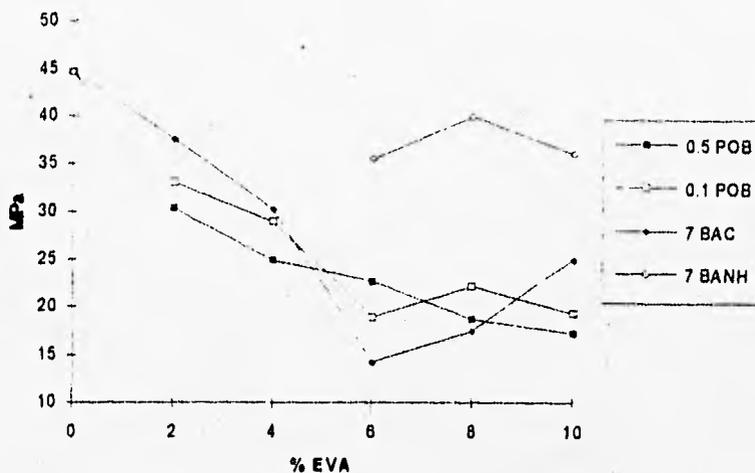


Figura 6.12: Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-EVA

El módulo de Young disminuyó en las mezclas que usaron peróxido como iniciador. Las mezclas de PETR-EVA-BAC tuvieron módulos de Young más altos que el PETR pero menores que el PETV. Las mezclas con BAC con amina también ayudaron a mejorar el módulo de Young aunque el comportamiento de la mezcla PETR-EVA-BAC fue mejor.

Tabla 6.9: Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal de los compuestos puros

Polímero	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación mm/mm
PETV	37.53 MPa	30.82 MPa	880.3 MPa	4.91 %
PETR	34.30 MPa	18.00 MPa	821.6 MPa	6.5 %
EVA	4.21 MPa	4.13 MPa	5.87 MPa	120 %
BAC	65.76 MPa	64.9 MPa	1607 MPa	6.14 %

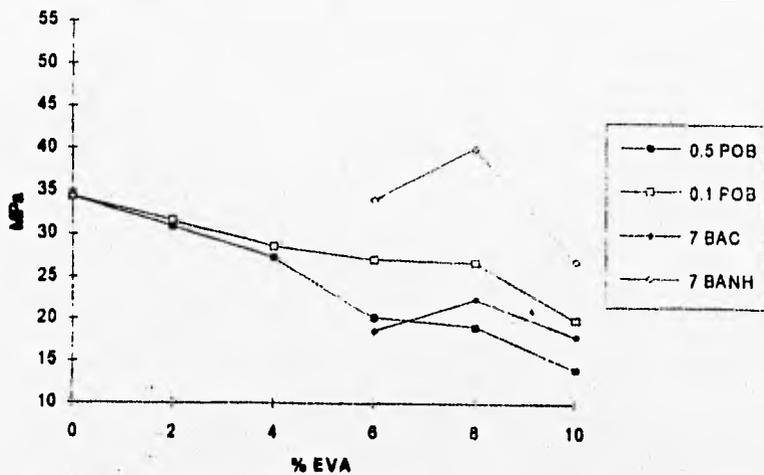


Figura 6.13: Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-EVA

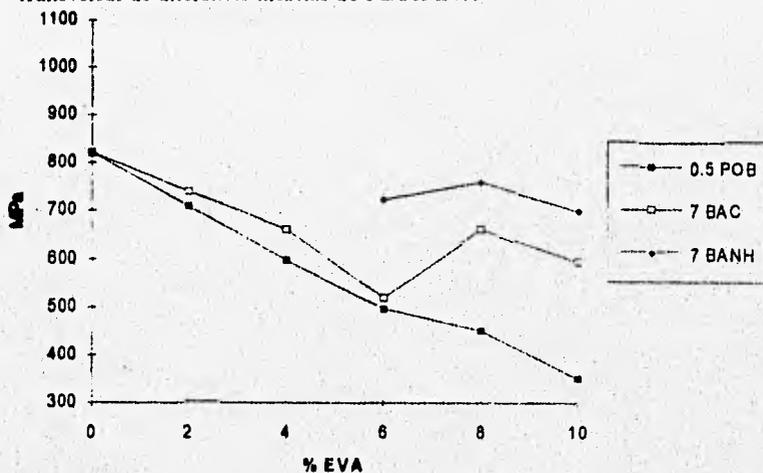


Figura 6.14: Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-EVA

La resistencia a la tensión para probetas transversales fueron menores de manera global que las longitudinales, lo que en cierta manera puede indicar una mayor cristalización. Estas mezclas tuvieron una apariencia más opaca.

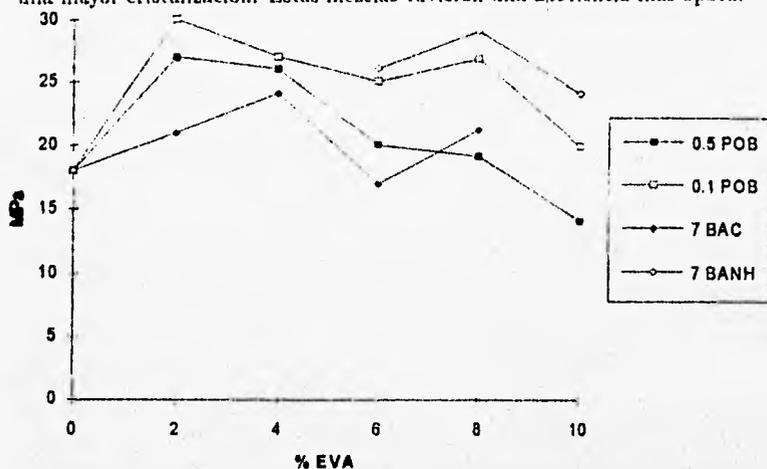


Figura 6.15: Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-EVA

En estas figuras se muestra que la adición de BAC como agente modificador a la mezcla PETR-EVA mejora las propiedades mecánicas.

La tabla 6.10 muestra los diferentes elongaciones obtenidas de las mezclas más representativas.

Tabla 6.10: Elongación de Mezclas con EVA

Sistema	PETR	PETR-EVA	PETR-EVA-BAC	PETR-EVA-BANH
% en peso	100/0	92/8	85/8/7	85/8/7
% elong long.	4.35	5.57	3.58	13.15
% elong trans.	6.5	5.15	6.27	4.89

La elongación disminuyó drásticamente en las mezclas con EVA y EVA-BANH, mientras que las mezclas PETR-EVA-BAC se obtuvieron elongaciones más altas que las anteriores pero menores con respecto al PET. La elongación más alta se obtuvo en la mezcla con 8 % de EVA y 7 % de BAC, está fue un 21 % menor que el PETR, de esta mezcla pueden obtenerse las mejores propiedades de impacto ya que su elongación es mucho mayor que las mezclas de EVA y EVA-BANH pero con propiedades ligeramente menores de resistencia a la ruptura y módulo de Young.

En la figura 6.16 muestra los diferentes torques usados a diferentes concentraciones (% en peso) de EVA. Se muestra que el torque disminuye con BAC en un 50 % respecto al PETR. Aún es menor el torque si se usa BAC con amina en un 34 % con respecto a la mezcla binaria con EVA y PETR. Al disminuir el torque disminuye su consumo de energía, facilitando el proceso de extrusión pero se obtienen también buenas propiedades mecánicas.

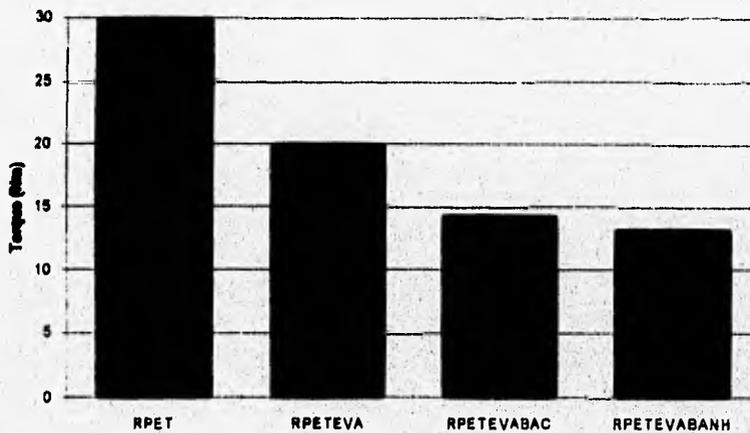


Figura 6.16: Gráfica de Torque de mezclas de PETR-EVA

6.4.2 Análisis térmico

La concentración utilizada para realizar los termogramas se fijó en un 8 % en peso de EVA debido a que a esta concentración se obtuvieron mejores propiedades mecánicas y es la zona que puede presentar mayores probabilidades de una mejor miscibilidad, mientras que la cantidad de BAC se fijó en un 7 % en peso por la misma razón.

En el estudio térmico se observa que existe miscibilidad parcial ya que los dos temperaturas de transición vítrea que se presentan no son semejantes a la de los polímeros originales aunque se encuentran en el intervalo de los polímeros constituyentes. Calculando la temperatura de transición vítrea de la mezcla (T_{gm}) se obtiene una T_g de 48.2 °C, que comparada con las experimentales (ver tabla 6.11), sólo la T_g obtenida del sistema PETR-EVA-BANH es más próxima a la teórica indicando así una mayor miscibilidad que a su vez se ve reflejada en las propiedades mecánicas. Esta mezcla también presenta una mayor cristalinidad (mayor ΔH_f) lo que indica que es menos dúctil teniendo una menor elongación como se muestra en la tabla 6.10. En la tabla 6.11 se muestran las mezclas más representativas.

Tabla 6.11: Datos de CDB para las mezclas PETR-EVA

Mezcla	T_{g1} °C	T_{g2} °C	T_{g3} °C	$\frac{\Delta H_{cris}}{z}$	T_{cris} °C	$\frac{\Delta H_f}{z}$	T_f °C
PETR			75.54	24.18	133.86	32.13	248.26
PETREVA 92/8		-18.75	59.61	34.2	129.82	45.2	246.43
PETREVABAC 85/8/7	-104.76	-27	65.46	22.08	119.7	34.94	248.82
PETREVBANH 85/8/7	-87.28	-8.04	59.23	17.79	122.54	45.7	247.81

En la figura 6.17 se presentan los diferentes termogramas obtenidos por CDB.

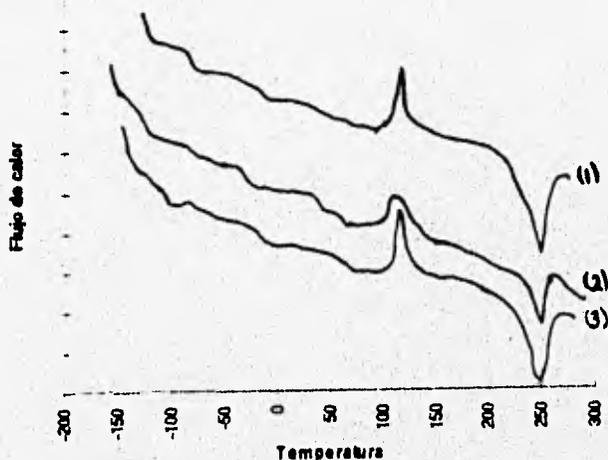


Figura 6.17: Termogramas de mezclas PETR-EVA: (1) PETR-EVA, (2) PETR-EVA-BAC, (3) PETR-EVA-BANH

6.5 Mezclas de PETR con Policarbonato

Las concentraciones y la técnica para realización de estas mezclas se muestran en la sección 4.8.4.

6.5.1 Propiedades Mecánicas

Tabla 6.12: Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal de los compuestos puros

Polímero	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación <i>mm/mm</i>
PETV	50.87 MPa	31.94 MPa	1130 MPa	410.48 %
PETR	46.50 MPa	44.70 MPa	811 MPa	435.13 %
PC	63.72 MPa	54.17 MPa	2376 MPa	112 %

Las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión se muestran en la figura 6.18. En estas gráficas el número que se presenta al lado de la abreviatura indica el % en peso y la abreviatura indica la sustancia. Las sustancias mezcladas son: peróxido de benzoilo (*POB*), isopropóxido de titanio (*Ti*) y recyclostab 411 (*Recy*).

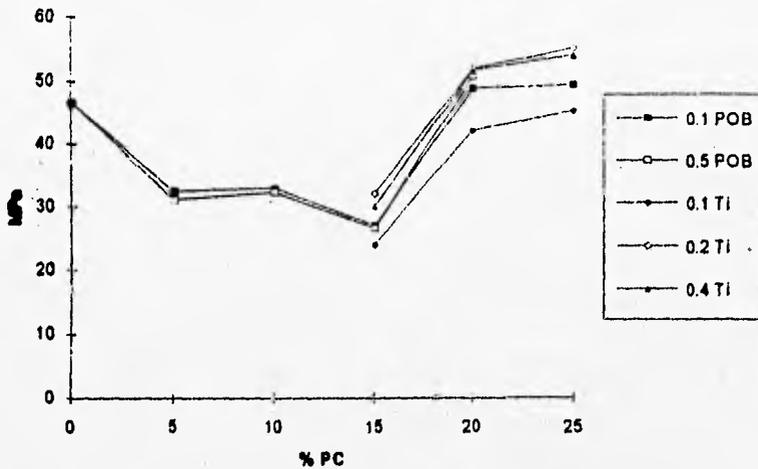


Figura 6.18: Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PC

La resistencia a la tensión fue mejor que el PETR. El punto óptimo donde se obtienen las mejores propiedades mecánicas es con un 20 % en peso de PC. En las mezclas que usaron isopropóxido de titanio el punto óptimo fue en 25 % en peso de policarbonato y la concentración de isopropóxido de titanio fue 0.2 % en peso.

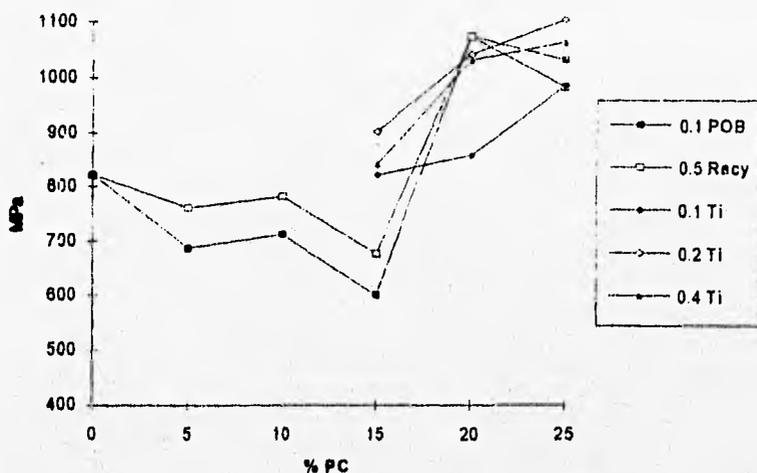


Figura 6.19: Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PC

El módulo de Young mejoró un 13 % con respecto al PETR tanto en las mezclas hechas usando recyclostab como con el isopropóxido de titanio.

La resistencia a la ruptura fue menor que la del PETR incluso en la mezcla en la concentración de 20 % de PC.

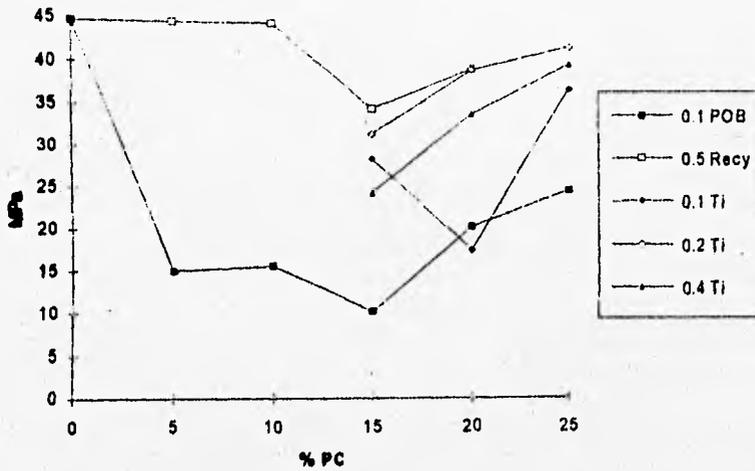


Figura 6.20: Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PC

La resistencia a la tensión para probetas transversales fueron ligeramente más altas que las longitudinales.

Tabla 6.13: Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal de los compuestos puros

Polímero	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación mm/mm
PETV	37.53 MPa	30.82 MPa	880.3 MPa	4.91 %
PETR	34.30 MPa	18.00 MPa	821.6 MPa	6.5 %
PC	56.72 MPa	50.37 MPa	2276 MPa	37 %

El módulo de elasticidad también fue más alto en las probetas transversales que en las longitudinales, lo cual puede ser atribuido a entrecruzamientos entre el PET y el Policarbonato.

La elongación para probetas transversales fueron mayores que el PET reciclado y las longitudinales fueron 47 % menores que el PETR lo que indica que el las mezclas con PC están menos orientadas y esto puede ser debido a que son mezclas más amorfas. La tabla 6.14 muestra los diferentes elongaciones obtenidas de las mezclas más representativas.

Tabla 6.14: Elongación de Mezclas PETR-PC

Sistema	PETR	PETR-PC	PETR-PC-Ti2	PETR-PC-Ti4
% en peso	100/0	80/20	80/20	80/20
% elong long.	435	228	296.3	193.4
% elong trans.	6.5	77.15	137.3	65.66

En la figura 6.24 muestra los diferentes torques usados a diferentes concentraciones de PC. El torque va aumentando al aumentar la cantidad de PC. El torque de estas mezclas es en general mayor que el PET reciclado, aunque con la ayuda de aditivos el torque disminuye (80 % con 0.5 % de Recyclostab). Al procesar las mezclas a temperaturas 10 °C más altas el torque es un 8 % más alto y la apariencia y propiedades mecánicas de las mezclas son peores por lo que estos resultados no se muestran.

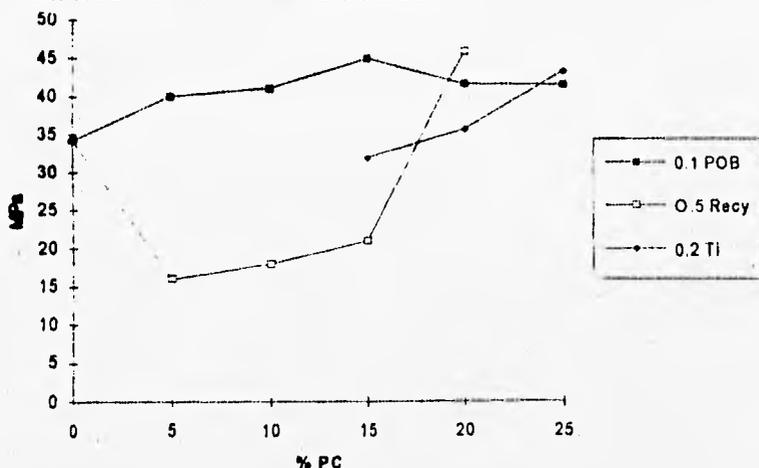


Figura 6.21: Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-PC

6.5.2 Análisis térmico

La concentración utilizada para realizar los termogramas se fijó a un 20 % en peso para poder compararse con los distintos iniciadores de reacción ó aditivo.

Las mezclas realizadas con PC muestran miscibilidad ya que presentan sólo una T_g , una zona tanto de cristalización como de fusión. Si se utiliza el aditivo recyclostab en las mezclas se obtiene mayor cristalización y una temperatura de fusión ligeramente más alta. Calculando la temperatura de transición vítrea de mezclado (T_{gm}) a partir de 80 y 20 % en peso de PETR y PC respectivamente se obtiene una T_{gm} de 83.21 °C que comparada con las experimentales (tabla 6.15) usando recyclostab y el iniciador de reacción isopropóxido de titanio, son muy semejantes a las teóricas. En la tabla 6.15 se muestran las mezclas más representativas obtenidos a partir de los termogramas.

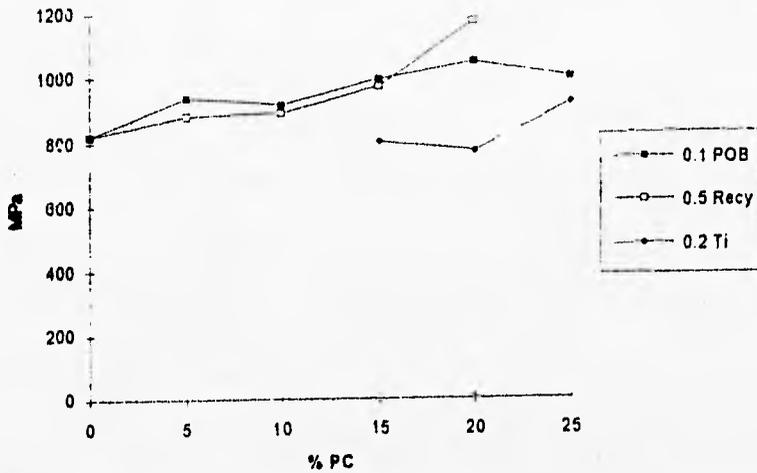


Figura 6.22: Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección transversal de diferentes mezclas de PETR-PC

Tabla 6.15: Datos de CDB para las mezclas PETR-PC

Mezcla	T_g °C	ΔH_{crist} $\frac{J}{g}$	T_{crist} °C	ΔH_f $\frac{J}{g}$	T_f °C
PETR	75.54	24.18	133.86	32.13	248.26
PETRPC 80/20	76.86	13.59	129.48	20.69	244.73
PETRPCti 80/20	80.55	16.68	126.68	33.66	245.30
PETRPCti 80/20	79.166	22.45	136.21	27.81	244.78

En la figura 6.25 se presentan los diferentes termogramas obtenidos por CDB.

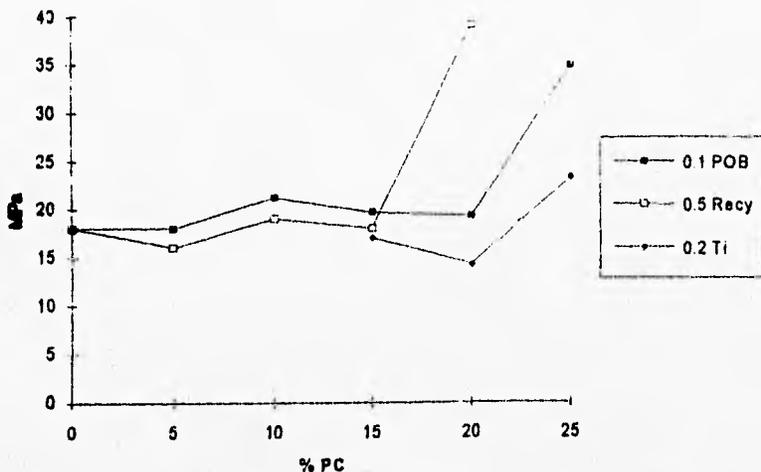


Figura 6.23: Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección longitudinal de diferentes mezclas de PETR-PC

6.5.3 Espectros de Infrarrojo de mezclas PETR-PC

En la figura B.3 se observa un pequeño pico en 1900 cm^{-1} que es atribuido a la formación de grupos carbonatos etílenos cíclicos. Este pico no se observa en la figura B.4 porque el isopropóxido de titanio limita la extensión de las reacciones de intercambio [23] [24].

En la figura B.4 se observa la desaparición de grupos carbonilo del PC (1774 cm^{-1}) y la disminución de grupos ésteres del PET en 1721 cm^{-1} . En cambio aparece una banda centrada en 1738 cm^{-1} atribuible al catalizador de isopropóxido de titanio que promueve la reacción de intercambio *éster/carbonato*. El pico que se encuentra en 2858 corresponde al titanio [23] [24].

En estos espectros existe un incremento en la cantidad de grupos éster aromáticos lo que lleva a la formación de copolímeros al azar [23].

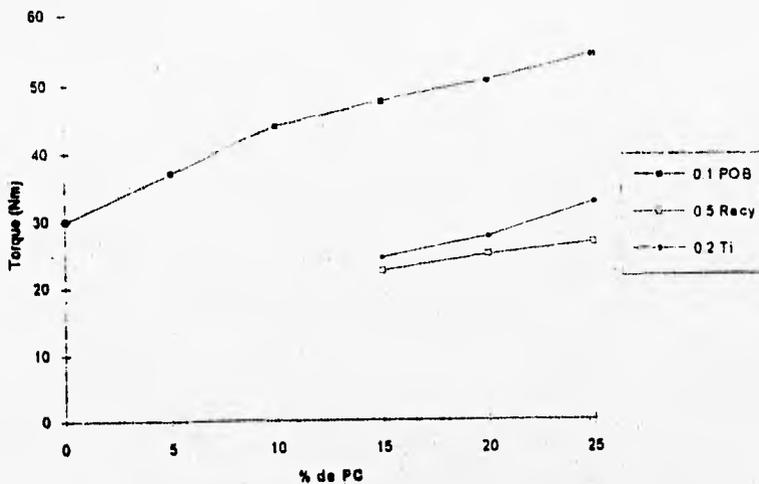


Figura 6.24: Gráfica de Torque de mezclas PETR-PC

6.6 Sistema PETR-BAC

Las concentraciones que se usaron para realizar estas mezclas se describen en la sección 4.8.5.

6.6.1 Propiedades Mecánicas

Tabla 6.16: Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal de los compuestos puros

Polímero	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación mm/mm
PETV	50.87 MPa	31.94 MPa	1130 MPa	410.48 %
PETR	46.50 MPa	44.70 MPa	811 MPa	435.13 %
BAC	67.76 MPa	66.1 MPa	1707 MPa	10.14 %

Las propiedades mecánicas inician con la resistencia a la tensión tal y

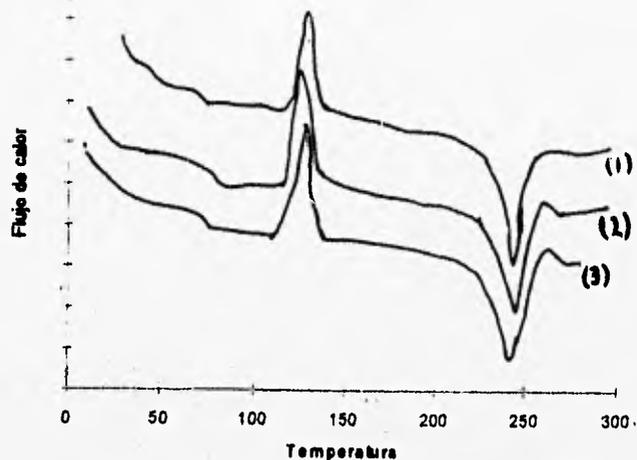


Figura 6.25: Termogramas de mezclas PETR-PC: (1) con POB, (2) *Recy*, (3) *Ti*

como se muestra en la figura 6.26. En estas gráficas el número que se presenta al lado de la abreviatura indica el % en peso de 1,4-diaminociclohexano respecto al hule butilacrilato (BAC) y la abreviatura indica la sustancia. Las sustancia mezclada es: 1,4-diaminociclohexano (*NH*)³.

³la concentración 0.0 *NH* indica que no tiene amina, es decir, sólo es hule butilacrilato

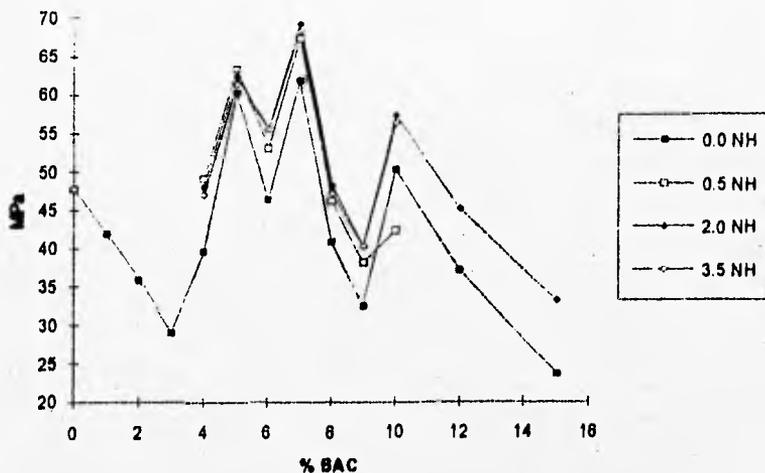


Figura 6.26: Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección longitudinal de mezclas de PETR-BAC

La resistencia a la tensión se mejora incluso con respecto al PET virgen. El punto óptimo es la mezcla que contiene un 7 % en peso. Las mezclas con BAC funcionalizado con 1,4 dia.minociclohexano (BANH) mejoraron en un 5-10 % con respecto a las mezclas PETR-BAC usando las mismas concentraciones.

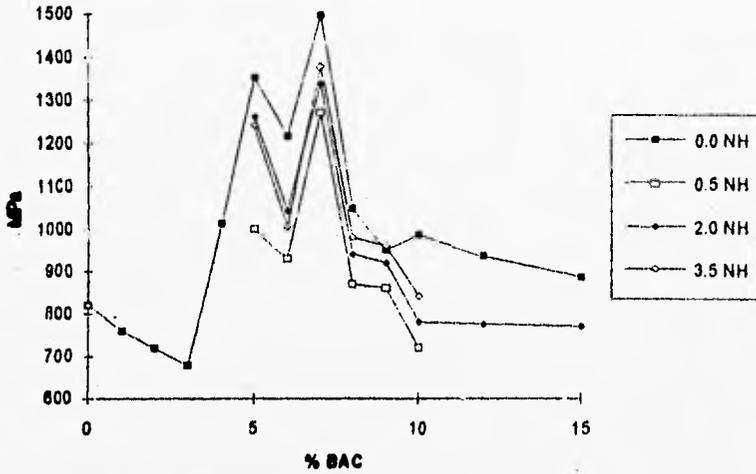


Figura 6.27: Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección longitudinal de mezclas de PETR-BAC

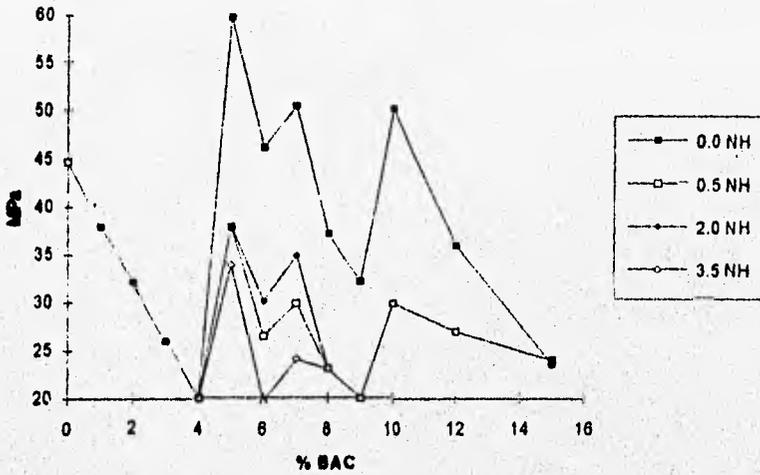


Figura 6.28: Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección transversal de mezclas de PETR-BAC

La resistencia a la ruptura de las mezclas con BAC presenta casi el mismo valor que la resistencia a la tensión debido a que estas mezclas son duras y quebradizas ya que se rompen al mismo tiempo que alcanzan el punto de cedencia, mientras que en las mezclas realizadas con BANH la resistencia a la tensión es menor en un 20 %. En las mezclas con BANH se obtiene menor resistencia a la ruptura a deformaciones mucho más altas que las hechas con BAC mostrando una menor rigidez y mayor tenacidad con posibles propiedades impacto mejores.

Tabla 6.17: Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal de los compuestos puros

Polímero	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación <i>mm/mm</i>
PETV	37.53 MPa	30.82 MPa	880.3 MPa	4.91 %
PETR	34.30 MPa	18.00 MPa	821.6 MPa	6.5 %
BAC	65.76 MPa	64.9 MPa	1607 MPa	6.14 %

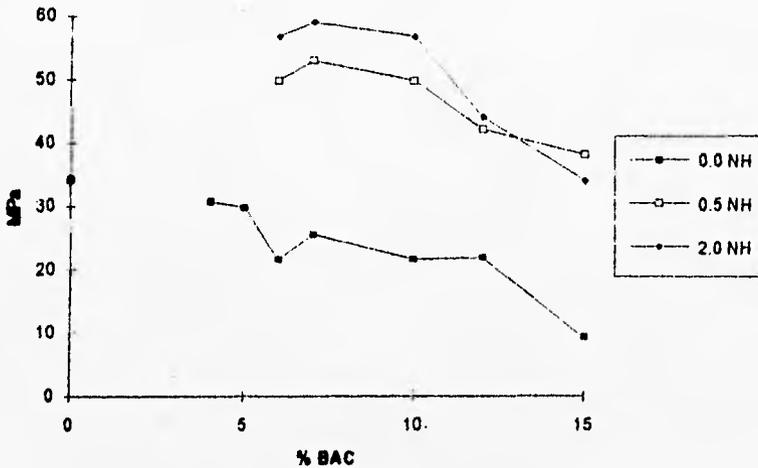


Figura 6.29: Gráfica de Resistencia a la tensión para probetas de sección transversal de mezclas de PETR-BAC

La resistencia a la tensión en probetas de sección transversal fue ligeramente menor con respecto a las longitudinales al igual que la mayoría de las demás propiedades mecánicas.

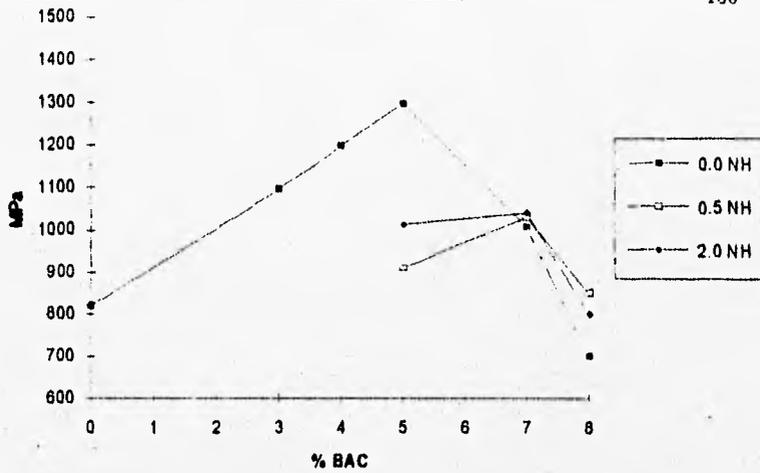


Figura 6.30: Gráfica de Módulo de elasticidad para probetas de sección transversal de mezclas de PETR-BAC

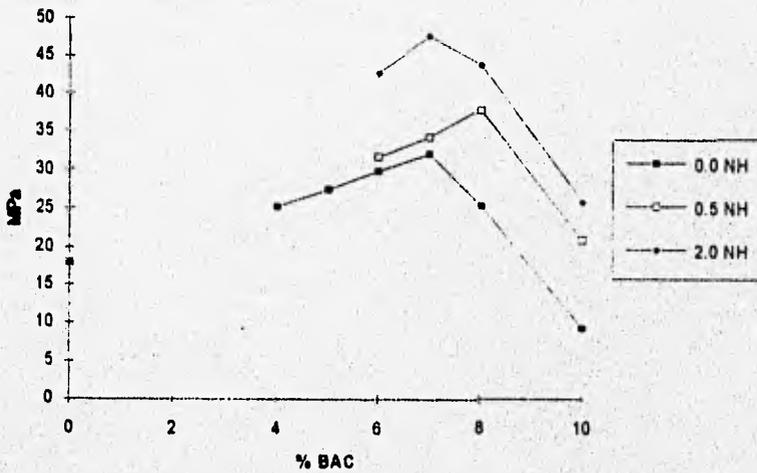


Figura 6.31: Gráfica de Resistencia a la ruptura para probetas de sección transversal de mezclas de PETR-BAC

Tabla 6.18: Elongación de Mezclas PETR-BAC

Sistema	PETR	PETR-BAC	PETR-BAC-NH	PETR-BAC-NH
% en peso	100/0	93/7	93/7/0.15	93/7/0.25
% elong long.	435	8.47	18.43	141
% elong trans.	6.5	6.8	9.3	18.0

La elongación cayó drásticamente en las mezclas PETR-BAC respecto al PET debido a que la deformación del BAC es muy limitada. Las mezclas PETR-BANH se deformaron más que las mezclas con BAC. La % de deformación ó elongación más alto, se obtuvo usando un 0.25 % de la amina en donde fue un 67 % menor respecto al PETR. La tabla 6.18 muestra los diferentes elongaciones obtenidas de las mezclas más representativas.

En general el efecto de endurecimiento del BAC es obtenido por la dispersión del hule dentro de la matriz del termoplástico lo que hace que la tensión interfacial disminuya aumentando el área de contacto entre la fase dispersa y la matriz. El tamaño y forma de la fase dispersa depende de la química de los componentes, las condiciones de operación y la viscosidad de fundido.

En la figura 6.33 se muestran los torques usados a diferentes concentraciones de BAC. El uso de las aminas para funcionalizar el hule y mejorar el mezclado reactivo entre los grupos acrílicos del BAC y los grupos carboxílicos del PETR hace que el torque disminuya en un 50 % respecto de la mezcla binaria PETR-BAC de 7 % mejorando la procesabilidad y disminuyendo el consumo de energía de la mezcla .

En la figura 6.32 se observa que a menores velocidades de giro se obtienen valores de torque más bajos, lo que facilita su procesamiento. Esto tuvo un comportamiento inverso en las mejores propiedades mecánicas, es decir, a velocidades de giro más bajas se obtuvieron mejores propiedades mecánicas. el análisis de datos a velocidades de giro más bajas dio una menor desviación estándar en las propiedades indicando una mayor homogeneidad y un mejor mezclado.

El torque para las mezclas con BAC es ligeramente más alto que para el PETR aunque las mezclas con BANH presentan un torque ligeramente menor que el PETR.

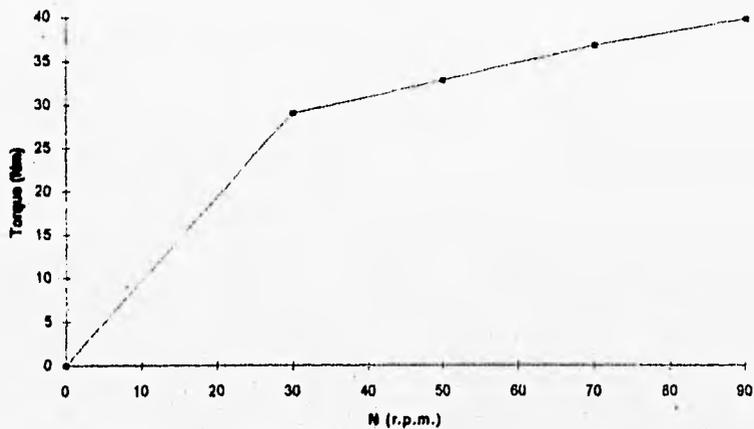


Figura 6.33: Gráfica de Torque vs. velocidad de giro para mezclas RPET-BAC

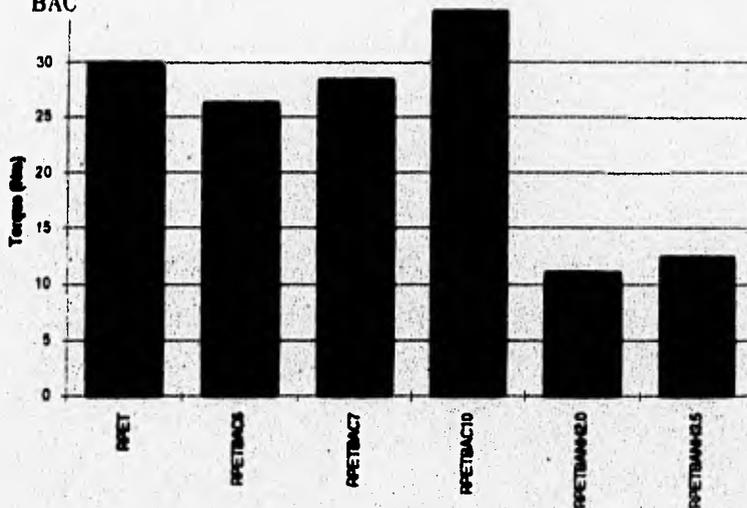


Figura 6.34: Gráfica de Torque para mezclas RPET-BAC

6.6.2 Análisis térmico

Las mezclas PETR-BAC a diferentes concentraciones muestran termogramas diferentes. Así la mezcla que contiene 3 % de BAC presenta dos temperaturas de transición vítrea (T_g) distintas a la de PETR y BAC pero en ese mismo intervalo indicando así miscibilidad parcial. La mezcla a 7 % en peso muestra una sola T_g a $-0.37\text{ }^\circ\text{C}$ presentando así una mayor homogeneidad, sin presentar una zona de cristalización. La mezcla al 12 % muestra dos temperaturas de transición vítrea distintas a la de los polímeros originales indicando miscibilidad parcial.

Las propiedades mecánicas óptimas precisamente se encuentran en la mezcla con 7 % en peso, indicando así que al tener una mejor miscibilidad se obtiene un área de contacto mayor entre los dos polímeros, lo que lleva a tener mejores propiedades mecánicas. Las mezclas hechas con BAC funcionalizado (BANH) a la concentración óptima presenta un mayor ΔH_f y su cristalinidad es muy similar a la del BAC a la misma concentración aunque está si presenta una zona de cristalización. Con la ecuación de Fox la temperatura de transición vítrea de mezclado (T_{gm}) que se obtiene es $65.68\text{ }^\circ\text{C}$ que comparada con la experimental es aproximadamente igual, lo que es indicio de miscibilidad. En la tabla 6.19 se presentan los resultados obtenidos a partir de los termogramas.

Tabla 6.19: Datos obtenidos a partir del CDB para BAC

Mezcla	T_{g1} °C	T_{g2} °C	ΔH_{cris} $\frac{J}{g}$	T_{cris} °C	ΔH_f $\frac{J}{g}$	T_f °C
PETR		75.54	24.18	133.86	32.13	248.26
PETRBAC 97/3	-4.16	67.4	18.22	122.42	33.59	247.21
PETRBAC 93/7	-0.37				23.82	246.61
PETRBAC 88/12	-5.1	66.71	14.76	114.53	28.01	248.36
PETRBANH 93/7	∞	65.714	13.13	122.07	23.22	246.07

En la figura 6.34 se presentan los diferentes termogramas obtenidos por CDB.

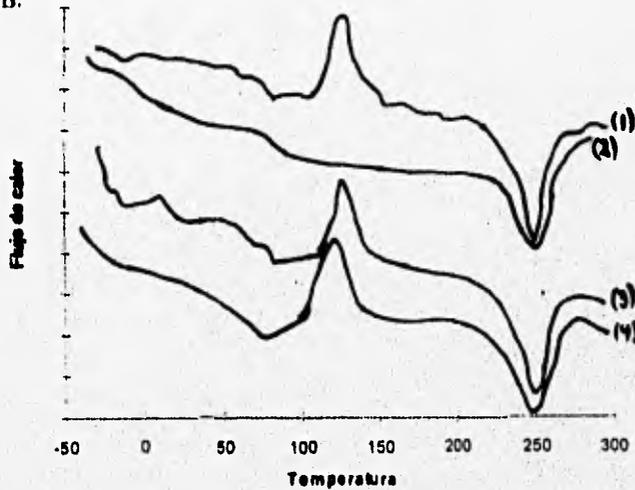


Figura 6.34: Termogramas para la mezcla PETR-BAC: (1) BAC 3 %, (2) BAC 7 % (3) BAC 12 %, (4) BANH 7 %

6.6.3 Espectroscopía Infrarroja de mezclas PETR-BAC

En la figura 6.35 se muestra la diferencia de los espectros de el sistema PETR-BAC y PETR-BAC con 1,4-diaminociclohexano. Haciendo la sustracción de espectros, es decir, obteniendo sólo las diferencias que existen entre un espectro y otro se encuentra un pico en 3440 cm^{-1} que puede ser atribuido a la formación de amidas y a su vez no se detecta el pico característico de la amina utilizada (3358 cm^{-1} Aldrich), también se ve una mayor intensidad de la banda 1723 cm^{-1} de grupos carbonilos atribuible posiblemente a la formación de amidas.

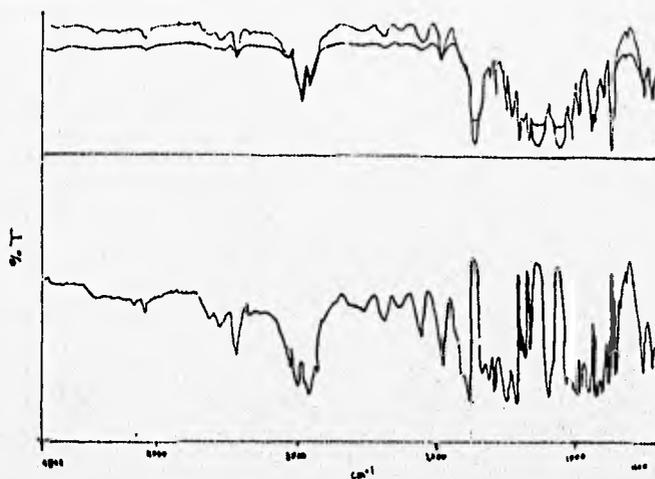


Figura 6.35: Diferencia de espectros IR de PETR-BAC y PETR-BAC con amina

6.7 Aditivos

Se encontró que con la ayuda de aditivos se obtienen mejores propiedades mecánicas. Se encontró que la cantidad óptima de Irganox es la de 1.0 % y para el Recyclostab 0.5 % (ver tabla 6.21).

El uso de los aditivos a ciertas concentraciones hizo que el torque disminuyera dándole mayor procesabilidad al PET reciclado. En la tabla 6.20 se muestran los diferentes torques obtenidos.

Tabla 6.20: Torque a diferentes concentraciones de aditivos en Joules (Nm)

% en peso	0.0 %	0.1 %	0.5 %	1.0 %
Irganox 1076	30.00	16.80	24.00	34.80
Recyclostab 411	30.00	25.68	20.40	20.43

6.7.1 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas se muestran en la tabla 6.21 y 6.22.

Tabla 6.21: Propiedades mecánicas de las probetas de sección longitudinal para distintos aditivos agregados al PETR

Aditivo	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación mm/mm
PETR	46.50 MPa	44.70 MPa	811 MPa	135%
Irganox 0.1 %	37.55 MPa	20.05 MPa	877 MPa	302 %
Irganox 0.5 %	47.25 MPa	32.01 MPa	1050 MPa	299 %
Irganox 1.0 %	52.56 MPa	44.88 MPa	1009 MPa	452 %
Recyclostab 0.1 %	46.75 MPa	34.60 MPa	946 MPa	370 %
Recyclostab 0.5 %	50.41 MPa	19.23 MPa	1082 MPa	388 %
Recyclostab 1.0 %	49.45 MPa	19.12 MPa	1069 MPa	334 %

Para el Recyclostab se obtienen mayores módulos de Young mientras que en el Irganox se necesita de más aditivo para obtener propiedades semejantes al Recyclostab, aunque en el Irganox al 1 % se obtiene mayor resistencia.

Tabla 6.22: Propiedades mecánicas de las probetas de sección transversal para distintos aditivos agregados al PETR

Aditivo	Resistencia a la tensión	Resistencia a la ruptura	Módulo de Young	elongación mm/mm
PETR	34.30 MPa	18.00 MPa	821.6 MPa	6.5 %
Irganox 0.1 %	37.11 MPa	24.67 MPa	900 MPa	97 %
Irganox 0.5 %	40.77 MPa	29.59 MPa	1053 MPa	139 %
Irganox 1.0 %	31.94 MPa	29.71 MPa	820 MPa	6.80 %
Recyclostab 0.1 %	36.91 MPa	31.57 MPa	915 MPa	11.25 %
Recyclostab 0.5 %	44.49 MPa	35.23 MPa	1074 MPa	8.16 %
Recyclostab 1.0 %	28.84 MPa	12.46 MPa	1066 MPa	27.15 %

6.7.2 Análisis térmico

El aditivo recyclostab le dio más cristalinidad al PETR, mientras que el Irganox tuvo una cristalinidad ligeramente menor que el PETR. Aunque hubo una disminución en el punto de fusión con el uso de ambos aditivos que es debido a que son compuestos de bajo peso molecular. En la tabla 6.23 se presentan los resultados obtenidos a partir de los termogramas.

Tabla 6.23: Datos obtenidos a partir del CDB para PETR con aditivos

Mezcla	T_f °C	ΔH_{crist} $\frac{J}{g}$	T_{crist} °C	ΔH_f $\frac{J}{g}$	T_f °C	% crist. %crist.
PETR	75.54	24.18	133.86	32.13	248.26	27.32
PETRrec	76.05	20.23	121.5	36.48	246.87	31.02
PETRirg	78.46	20.00	126.27	30.1	243.22	25.59

En la figura 6.36 se presentan los diferentes termogramas obtenidos por CDB.

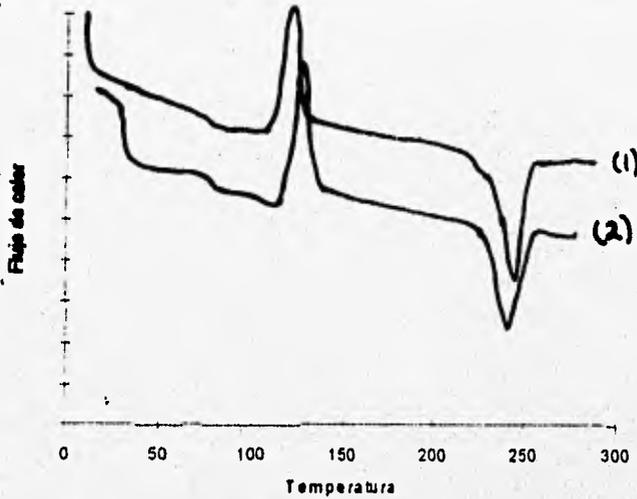


Figura 6.36: Termogramas de PETR con Aditivos: (1) Recyclostab. (2) Irganox

6.7.3 Espectros de Infrarrojo de Aditivos

En el espectro del PETR con recyclostab (figura B.6) se manifiesta la aparición de grupos fosfito orgánicos, esto fue también sucedido con el irganox. En los espectros de PETR con aditivos se manifiesta el grupo de los fosfitos orgánicos en la banda de 2850 en ambos aditivos. Se manifiesta menos intensa la banda de los grupos carbonilo en el espectro de PETR que puede ser atribuible la degradación térmica que sufre al procesarlo a altas temperaturas con el uso de aditivos esta banda es más intensa indicando menos degradación.

En los espectros de PETR se puede observar diferencias entre muestras cristalinas y amorfas causadas por isomerismo rotacional. Daniel y Kitson [41] [42] [43] han sugerido que las bandas son debidas a los grupos $-O-CH_2-CH_2-O-$ en la forma *trans* mientras que las amorfas a la forma *gauche*. Las bandas que se encuentran en la región de 1470-1350 y 1050-900 cm^{-1} son asignadas a vibraciones de isómeros conformacionales de la forma *gauche* y *trans*. La intensidad débil de las bandas es predominantemente *gauche*. En el espectro de PETR (figura B.5) se ve que estas bandas son menos intensas indicando de forma cualitativa una menor cristalinidad que PETR con irganox y también que el PET virgen (figura B.7).

6.8 Propiedades Ópticas

Se analizó el estudio de propiedades ópticas de PETV y PETR y las mezclas que tuvieron mejor transmitancia tal como las hechas con PC y aditivos.

Para el PET reciclado el problema radica en que debido a las sustancias que se forman al sufrir diversos tipos de degradación, hace que se obtenga un polímero con amarillamiento a la hora de procesarlo [17]. El problema más que transparencia consiste en mejorar algo que está indirectamente relacionado con las propiedades ópticas y que es el índice de amarillamiento y que está regido por la norma 1925 sección D del código *ASTM*.

Para realizar el cálculo de índice de amarillamiento de acuerdo a la norma *ASTM* 1925 se necesitan tener valores de transmitancia mayores al 25 %. Estos valores sólo fueron obtenidos tanto en el PET virgen como en el reciclado y en las mezclas hechas con Policarbonato. El cálculo de índice de amarillamiento se lleva a cabo en el intervalo de longitud de onda de 380 a 780 nm (nanómetros) que es donde se manifiesta la región del visible. El índice de amarillamiento se expresa como sigue:

$$IY = \frac{[100(1.28X - 1.06Z)]}{Y} \quad (6.3)$$

donde X , Y y Z son los valores los tres estímulos obtenidos a partir del diagrama de cromaticidad relativos al óxido de magnesio determinados por la CIE (Comisión Internacional de Iluminación siglás en francés). El cálculo de los valores de X , Y y Z se lleva a cabo con las siguientes ecuaciones:

$$X = k \sum_{380}^{780} T(\lambda) S(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad (6.4)$$

$$Y = k \sum_{380}^{780} T(\lambda) S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad (6.5)$$

$$Z = k \sum_{380}^{780} T(\lambda) S(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (6.6)$$

$$k = \frac{100}{\sum_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda)} \quad (6.7)$$

donde $T(\lambda)$ es la transmitancia a una determinada longitud de onda, $S(\lambda)$ el iluminador estándar del óxido de magnesio (llamado fuente C) y \bar{x} ,

\bar{y} y \bar{z} son las funciones estándar del diagrama de cromaticidad. Todos los datos de estas variables son obtenidos a partir de tablas a una determinada longitud de onda de la norma ASTM E-308 que se refiere al cálculo del color de objetivos usando el sistema CIE, excepto el valor de la transmitancia que es obtenido a partir del espectrofotómetro utilizado.

Tabla 6.24: Propiedades Ópticas de distintos tipos de PET

Propiedad	PETV	PETR	PETRrec	PETR/PCrec	PETR/PCti
Transmitancia %	52.2	43.8	25.2	36.0	19.2
índice de amarillamiento	7.811	53.9106	48.247	44.758	40.526

El índice de amarillamiento disminuye en las mezclas con Policarbonato y usando un antioxidante que evite de cierta manera la degradación del PET reciclado. También se obtuvo un polímero menos amarillento con Policarbonato y tetrabutoxido de titanio como catalizador aunque la diferencia entre el PET virgen y todas las demás muestras es todavía muy grande. El índice de amarillamiento se vio disminuido respecto al PETR en un 33% en la mezcla hecha con policarbonato e isopropóxido de titanio pero este valor dista mucho todavía del valor del PET virgen. El índice de amarillamiento resulta ser una propiedad que afecta al PET reciclado ya que la diferencia entre el virgen y el reciclado es bastante grande.

La transmitancia no fue mejorada en las mezclas realizadas, lo que indica que el PET reciclado transmite más luz que cualquier mezcla pero transmite menos luz que el PET virgen. En la tabla 6.24 se muestran las propiedades ópticas obtenidas.

Capítulo 7

Conclusiones

El PET reciclado tiene una disminución en sus propiedades debido a la degradación que sufre. En el estudio de extrusión realizado se encontró que sus propiedades pueden ser modificadas mediante el uso de mezclas entre polímeros y el uso de aditivos.

Las propiedades mecánicas se vieron mejoradas incluso ligeramente mejores que el PET virgen con el uso de mezclas de PET reciclado y hule butilacrilato aunque el consumo de energía de estas mezclas fue más alto que el de PETR. Con el uso de BAC con una amina las propiedades mecánicas se ven mejoradas y el consumo de energía es menor, lo que facilita el proceso de extrusión. El hule butilacrilato con amina hizo más miscibles las mezclas con PET reciclado sirviendo además como modificador de impacto.

Las mezclas de PET reciclado hechas tanto con EVA como con PEBD le dieron mayor procesabilidad al PET reciclado disminuyendo su torque pero con propiedades mecánicas pobres. Usando el hule butilacrilato como agente modificador se obtuvieron mejores propiedades mecánicas que el PET reciclado pero ligeramente menores que el virgen. Estas mezclas tuvieron un consumo menor de energía y una mayor ductilidad que el sistema binario PETR-BAC. El BAC con amina les dio una mayor homogeneidad, a estas mezclas obteniéndose mejores propiedades mecánicas.

El uso de BAC con amina tanto en las mezclas binarias como en las ternarias (hechas con PEBD o EVA) hizo disminuir la fase dispersa en la fase matriz del PET reciclado aumentando la miscibilidad de las fases presentes.

Con el uso de BANH ayuda a obtener mejores propiedades mecánicas lo cual puede ser atribuido a la posible formación de amidas en el procesamiento,

aun se recomiendan más estudios para comprobar si las modificaciones que hubo en las mezclas con amina son debidas a la formación de amidas o no.

Las mezclas con PET reciclado y Policarbonato tuvieron mejores propiedades mecánicas debido a su miscibilidad, y a las buenas propiedades del Policarbonato. Esto se debió principalmente a que hubo reacciones de intercambio *éster/carbonato*, es decir, a la extrusión reactiva que fue comprobada por análisis infrarrojo.

El uso de aditivos también ayudó al mejoramiento de sus propiedades mecánicas y a su vez le dio más procesabilidad lo que es atribuido a una menor degradación durante el proceso de extrusión.

Aunque se pudieron mejorar las propiedades mecánicas, sólo la mezclas hechas con policarbonato mostraron mejor una mayor transmitancia pero ésta fue ligeramente menor que el PET reciclado. Las demás mezclas mostraron una apariencia lechosa y con el uso de BANH esta fue amarillenta debido a el color de la amina utilizada.

El índice de amarillamiento se vio disminuido un poco tanto con el uso de aditivos como con las mezclas de policarbonato.

El estudio realizado muestra que las mezclas en donde se obtuvieron mejores resultados son las hechas con Policarbonato ya que hubo un buen mejoramiento en sus propiedades mecánicas y térmicas, y una disminución de su índice de amarillamiento debido al proceso de extrusión reactiva. Estas mezclas al tener buena estabilidad térmica y buenas propiedades mecánicas pueden ser usadas para la producción de envases no alimenticios que tengan que ser llenados en caliente y ser transparentes aunque su transparencia puede ser limitada debido a que todavía se presenta un ligero amarillamiento. dependiendo de las especificaciones del producto se pueden usar pigmentos para obtener botellas de un color determinado si la apariencia de la botella no es la adecuada.

Las mezclas con hule BAC funcionalizado también mostraron una mejoría en las propiedades mecánicas, un menor consumo de energía que facilita el proceso de extrusión pero con una apariencia más amarillenta. Por lo cual estas mezclas que tienen propiedades mecánicas mejores que las mezclas hechas con policarbonato pueden ser usadas para piezas moldeadas donde se requieran tener materiales con una mayor resistencia al impacto y donde no se demanden una resistencia al calor y transparencia, donde será necesario usar pigmentos que ayuden a obtener el color deseado y darle una mejor apariencia.

Apéndice A

Termogramas

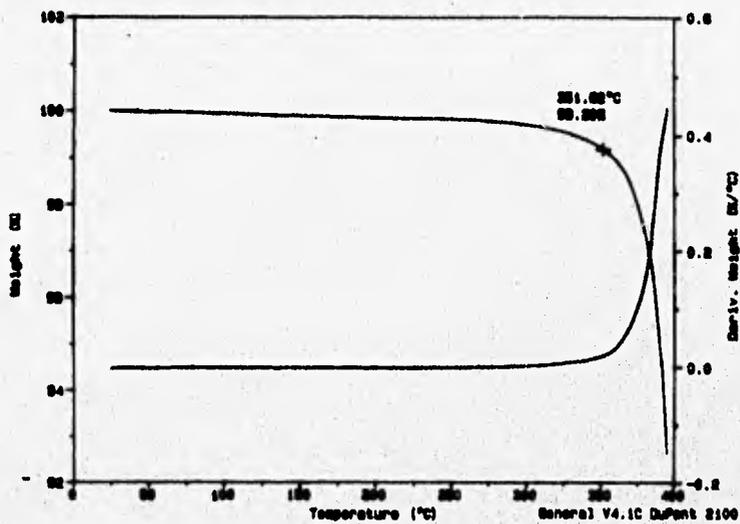


Figura A.1: ATG del PET reciclado

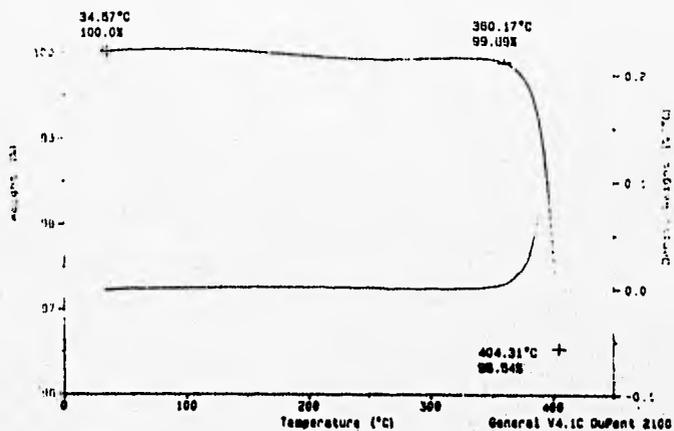


Figura A.2: ATG del PET virgen

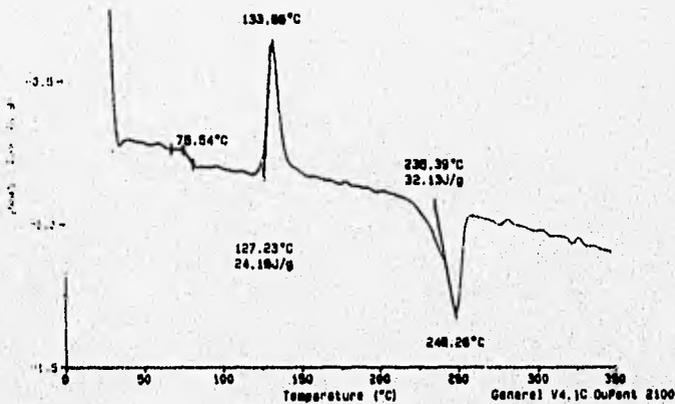


Figura A.3: Termograma del PET reciclado

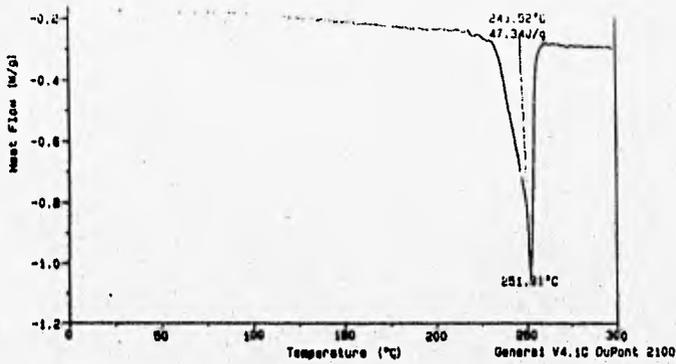


Figura A.4: Termograma del PET virgen

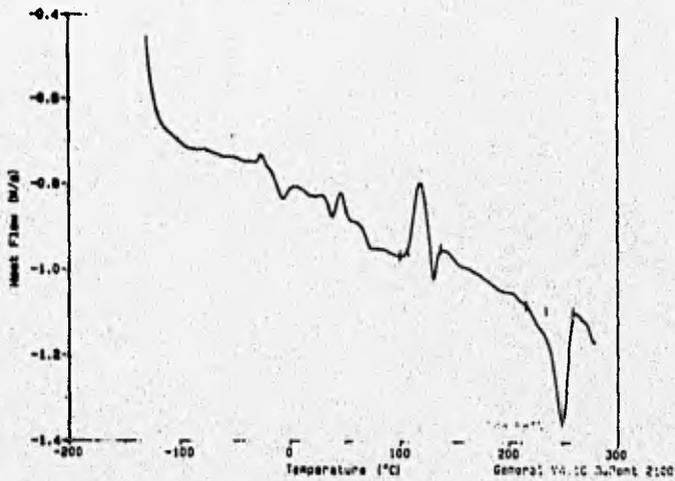


Figura A.5: Termograma de PETR-PEBD-BAC

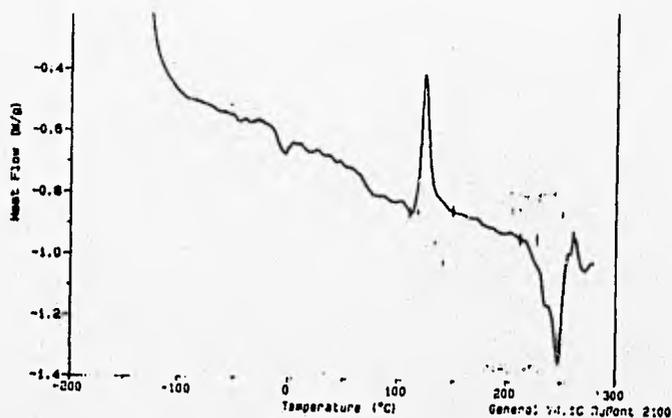


Figura A.6: Termograma de PETR-PEBD-BANH

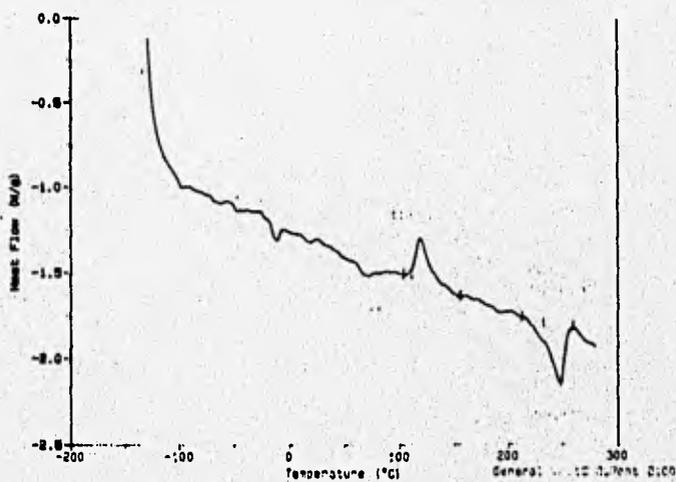


Figura A.7: Termograma de PETR-EVA-BAC



Figura A.8: Termograma de PETR-EVA-BANH

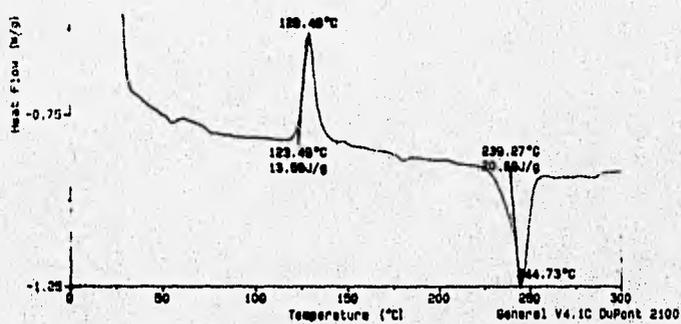


Figura A.9: Termograma de PETR-PC con POB

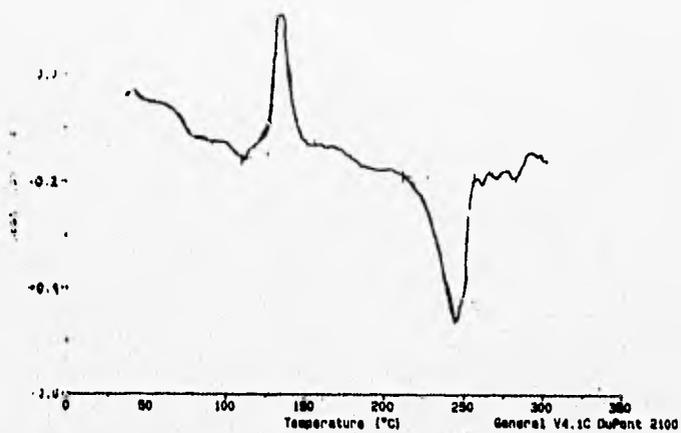


Figura A.10: Termograma de PETR-PC con Ti

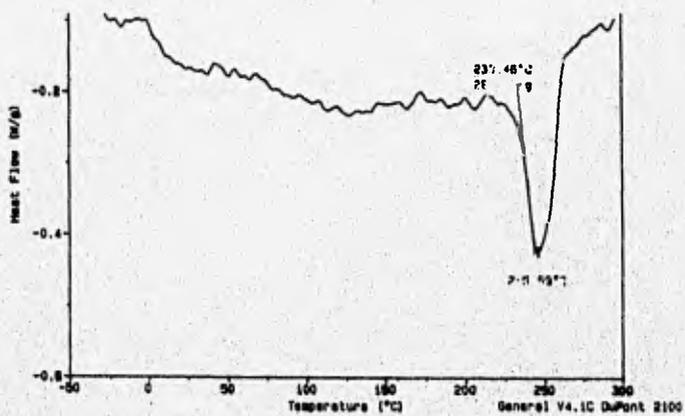


Figura A.11: Termograma de PETR-BAC

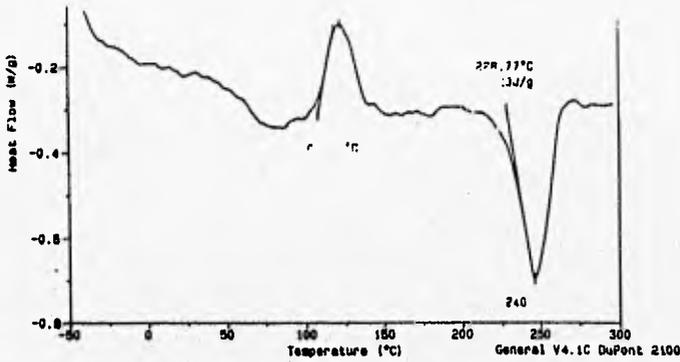


Figura A.12: Termograma de PETR-BANH

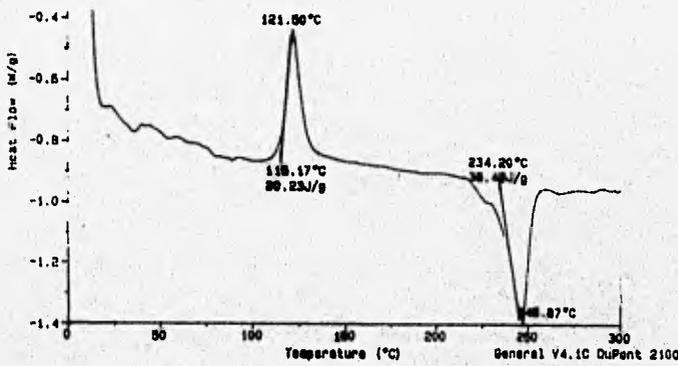


Figura A.13: Termograma de PETR con *Recyclostab*

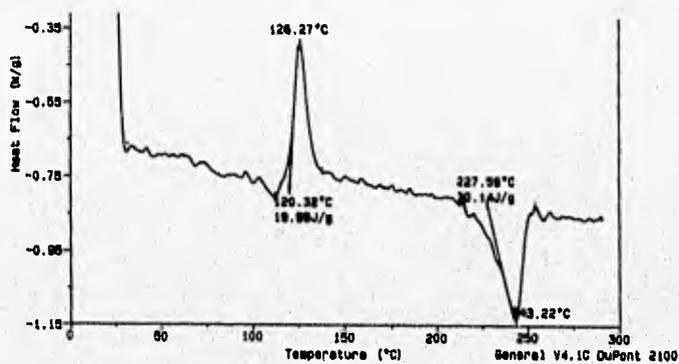


Figura A.14: Termograma de PETR con Irganox.

Apéndice B

Espectros de Infrarrojo

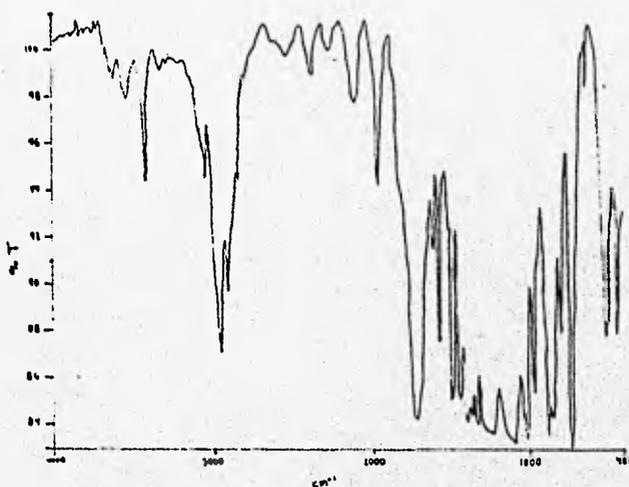


Figura B.1: Infrarrojo de PETR-BAC

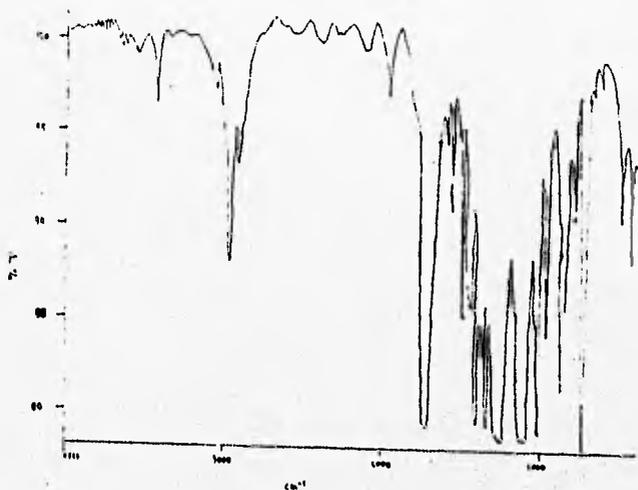


Figura B.2: Infrarrojo de PETR-BAC con amina

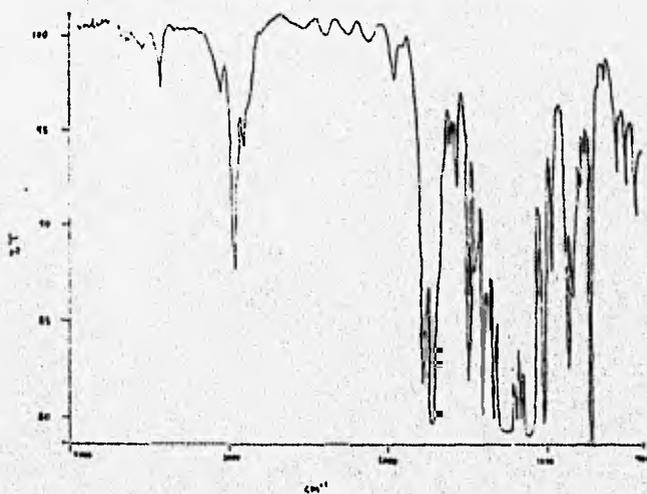


Figura B.3: Infrarrojo de PETR-PC

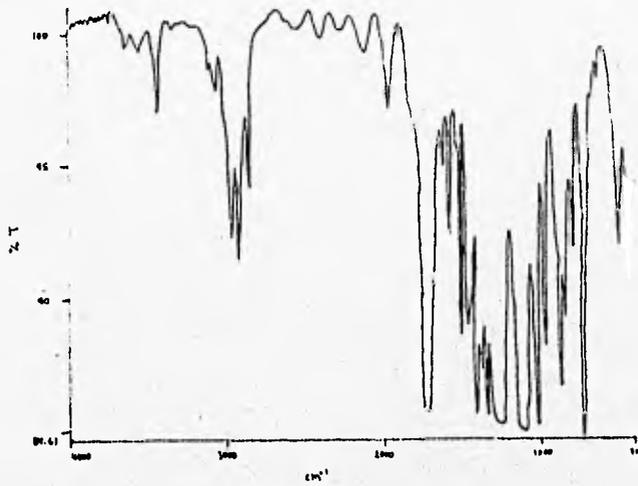


Figura B.4: Infrarrojo de PETR-PC con isopropóxido de titanio

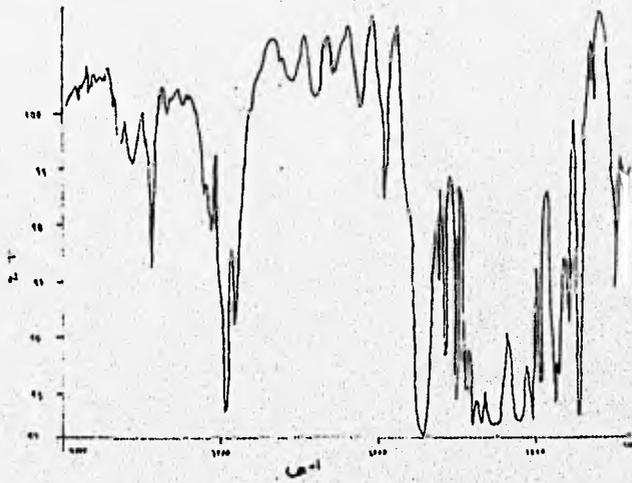


Figura B.5: Infrarrojo de PETR

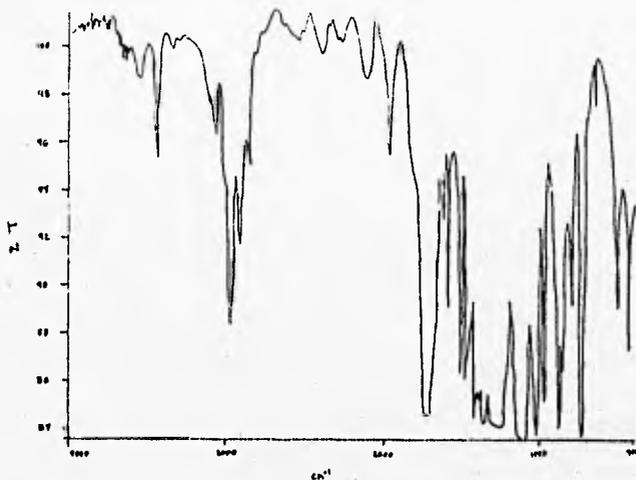


Figura B.6: Infrarrojo de PETR con recyclostab

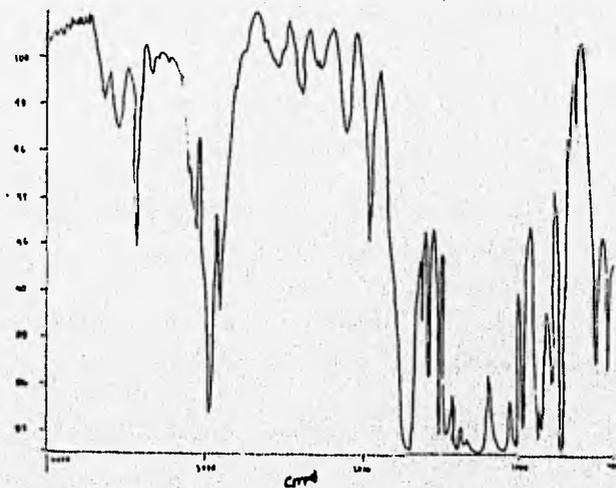


Figura B.7: Infrarrojo de PETV

Bibliografía

- [1] Giogo G., Riccardo Po, Nicoleta Cardi et. al. **Processing Effects on Poly(Ethylene Terephthalate) From Bottle Scraps.** POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, MID-AUGUST 1994, VOL. 34, No. 15 pp. 1219-1223
- [2] Hanser, Utracki L.A. **Plastics Recycling.** Ed. Hanser, U.S.A. 1992 pp. 9-15,47-71
- [3] **Clartuf Polyester Product Manual.** Goodyear Chemicals
- [4] **Los desechos y su Tratamiento.** Reverte, 2da. edición, México, 1993
- [5] M.K. Akkapeddi, B Van Buskirk, C.D. Mason **Performance Blends Based on Recycled Polymers.** POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, MID-JANUARY 1995, Vol. 35, No. 1
- [6] **TERCEL (Resina PET).** Boletín técnico de Celanese, 1993
- [7] Gerald D. Andrews and Pallatheri M. Subramanian **Emerging Technologies in Plastics Recycling.**
- [8] L.A. Utracki **Polymer Alloys and Blends.** Ed. Hanser, Germany, 1990.
- [9] Walter E. Driver **Química y Tecnología de los Plásticos.** Ed. CECSA, México, 1982.
- [10] **Rodríguez Principios de Sistemas de polímeros**
- [11] Jaqueline Kroschwitz **POLYMER : characterization and analysis** Encyclopedia. John Wiley and Sons, USA, 1990.
- [12] Morton-Jones **Procesamiento de plásticos México,** 1988. Ed. Limusa
- [13] **Plastics News.** June, 1992, pp. 67-68
- [14] George P. Karayannides. **Solid-State Polycondensation of PET.** POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 1995, VOL. 35, No. 15 pp. 405-411

- [15] In-Mau Chen and Chii-Ming Producing tough **PET/PE Blends from recycled Beverage Bottles**. *Plastic Engineering*, October 1989, pp. 33-37
- [16] M.K. Akkapedi **Performance Blends Based on Recycled Polymers**. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, MID-JANUARY 1995, VOL. 35, No. 1 pp. 72-77
- [17] **Identification of luminescent species contributing to the yellowing of PET on degradation**. *POLYMER*, 1995 VOL. 36, No. pp. 226-236
- [18] H.H. Jellinek **Degradation and Stabilization of Polymers**. Ed. Elsevier, USA, 1982.
- [19] H.H. Jellinek **Degradation and Stabilization of Polymers**. Ed. Wiley & Sons, USA, 1980.
- [20] M. Xanthos. *Polym. Eng. Sci.* vol. 31, 13 (1992)
- [21] Tadamoto. *Advances in polymer technology* , vol. 11, 2 (1992)
- [22] M. Penco, A. Pastorino *Journal of Applied Polymer Science* , vol. 57, 329-334 (1995)
- [23] Maurizio Fiorini *Journal of Applied Polymer Science* , vol. 55, 1157-1163 (1995)
- [24] Vladimir N. Ignatov *Journal of Applied Polymer Science* , vol. 58, 771-777 (1995)
- [25] John Curry and Arasch Kiani *Plastics Engineering*., Noviembre (1990)
- [26] **Chemical Engineering Progress: Consider Reactive Extrusion** , Agosto, 1992
- [27] Vincent W. Uhl, Joseph B. Gray *Mixing*. Academic Press. USA, 1967. Volumen II.
- [28] Mathews Gray *Mixing of polymer technology*. Academic Press. USA, 1975
- [29] S. Mohanty, S. Roy *Journal of Applied Polymer Science* , vol. 58,1947-1957 (1995)
- [30] Herbert F. Lung **Recycling Handbook** 1994. Mc Graw-hill
- [31] **Plastics Materials Engineering** 1989. John Wiley & Sons. Vol. 2.
- [32] A. Mahta, A. Gaur, B. Winderlich *Journal of Applied Polymer Science* , vol. 59, 769-775 (1996)
- [33] James L. White **Twin Screw Extrusion** New York, USA 1991. Ed. Hanser.

- [34] L.A. Utracki. **Progress in Polymer Processing: Modeling of Polymer Processing. Recent Developments.** Editorial Hanser. USA. 1991. Ed. Hanser.
- [35] Zehev Tadmor, Costas G. Gogos **Principles of Polymer Processing.** Wiley International Science, SPE, a volume in the SPK, 1991. Ed. Hanser.
- [36] Fabrizio G. Martelli. **Twin Screw Extrusion: A basic Understanding.** Van Nostrand Reinhold Comp. 1983 New York. USA
- [37] Rubin **Handbook of plastics Materials.** 1987. SPE.
- [38] J.M. Dealy **Rheometers for molten plastics.** 1982. Van Nostrand Reinhold Company
- [39] Stanley Middleman. **Fundamental of Polymer Processing.** McGraw-Hill, U.S.A., 1977.
- [40] D.R. Paul Seymour Newman. **Polymer blends.** Academic Press, U.S.A., 1978.
- [41] Rudolph Zbinden **Infrared Spectroscopy of high polymers.** Academic Press, London. 1973
- [42] H.W. Siesker, K. Holland **Infrared & Raman Spectroscopy of polymers.** Dekker Inc., Newyor, 1980
- [43] R. Griffiths **Fourier Transform Infrared Spectroscopy.** John Wiley & Sons. 1986