



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA**

ESTUDIO DEL EFECTO DE UN EXTENDEDOR DE CADENA  
SOBRE LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS DE  
POLITEREFTALATO DE ETILENO

**TESIS PROFESIONAL**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A:  
OSCAR GABRIEL ESPINOSA GUZMAN

ASESOR: DR. ANTONIO SANCHEZ SOLIS

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES - UNAM**



MEXICO, D. F.

2008



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 AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES**

**\*ZARAGOZA\***

**JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA  
QUÍMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/030/08**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: ESPINOSA GUZMAN OSCAR GABRIEL  
PRESENTE**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>PRESIDENTE</b>	<b>Dr. Roberto Mendoza Serna</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dr. Antonio Sánchez Solís</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>Q.F.I. María del Carmen Niño de Rivera Oyarzabal</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>Dr. Néstor Noé López Castillo</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>I. Q. Fausto Calderas García</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**ATENTAMENTE**  
**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**

**México D. F., a 20 de Agosto de 2008**

**JEFA DE LA CARRERA**

**I. B. Q. HILDA OLVERA DEL VALLE**

**ZARAGOZA**  
**INGENIERIA QUIMICA**  
**SECRETARIA TECNICA**



---

## DEDICATORIA

Le dedico esta tesis a la memoria de mi abuela Raquel García por haber sido la base en la que se fundamento esta familia; sin su esfuerzo y sus enseñanzas no hubiera sido posible cumplir mis metas.

A mis padres Antonio Espinosa, Eloísa Guzmán y a mi tía Teresa Espinosa por haberme dado lucidez y tenacidad en mis momentos de duda.

A mis hermanos José, Rafael, Ricardo y Alberto por su apoyo.

A Pilar Velásquez por haber sido una parte muy importante durante el desarrollo de este trabajo; gracias por apoyarme en todo este tiempo y por tu cariño.

En los momentos de incertidumbre el pensamiento y el sentimiento se encuentran seriamente distorsionados; en estos momentos de necesidad se busca la ayuda para encontrar el camino y buenas guías son la sabiduría y la confianza de tus seres queridos.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México en particular, al Instituto de Investigación en Materiales (IIM) por el apoyo al usar sus instalaciones y en especial a la Fes Zaragoza por ser el lugar donde pude desarrollarme en el ámbito académico.

Al Dr. Antonio Sánchez por la oportunidad de participar en el presente proyecto por brindarme sus conocimientos en la asesoría de este trabajo, por mostrarme su experiencia en el campo de los polímeros aplicados a la industria, por su paciencia, por ser una persona directa en su trato y agradable en el ambiente de trabajo.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín por su apoyo en la determinación de pruebas mecánicas.

A Fausto Calderas por la ayuda en las pruebas reológicas, por sus aportaciones a este trabajo, por aclarar mis dudas y su amistad.

A los compañeros del instituto por su ayuda y amistad a Blanca, Edith, Gustavo, Karla, Iván, Jair, Eladio, Arturo, Issis; en especial a Lupita Sánchez, Elizabeth Bonilla y Alejandro Rivera por sus comentarios y aportaciones en la elaboración de este trabajo.

# ÍNDICE GENERAL

<b>OBJETIVOS</b>	<b>X</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>XI</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>2</b>
2.1. INTRODUCCIÓN . . . . .	2
2.2. EXTENSIÓN DE CADENA . . . . .	3
2.2.1. PROCESO DE EXTENSIÓN DE CADENA DEL PET . . . . .	4
2.2.1.1. EFECTOS DE LOS GRUPOS FINALES . . . . .	4
2.2.1.2. REACCIONES DE ENTRECruzAMIENTO EN EL EXTENDEDOR DE CADENA . . . . .	4
2.2.1.3. EXTENDEDOR DE CADENA . . . . .	5
2.2.1.4. VARIABLES EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE EXTENSIÓN DE CADENA . . . . .	5
2.3. EXTRUSIÓN REACTIVA . . . . .	5
2.3.1. VARIABLES EN EL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA . . . . .	6
2.3.2. VENTAJAS . . . . .	6
<b>3. GENERALIDADES</b>	<b>7</b>
3.1. PET . . . . .	7
3.1.1. HISTORIA DEL PET . . . . .	7
3.1.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PET . . . . .	8
3.1.2.1. VISCOSIDAD INTRÍNSECA . . . . .	9
3.1.2.2. PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DEL PET . . . . .	9
3.1.2.3. PET CRISTALIZACIÓN Y TRANSICIÓN TERMAL . . . . .	9
3.1.3. APLICACIONES Y PROCESAMIENTO DEL PET . . . . .	10
3.1.4. PET RECICLADO . . . . .	10
3.1.4.1. PROCESOS DE RECICLADO DEL PET . . . . .	11



3.1.5.	SÍNTESIS DEL PET . . . . .	13
3.1.5.1.	PRINCIPALES MATERIAS PRIMAS EN LA FORMACIÓN DE PET . . . . .	13
3.1.5.2.	ESTERIFICACIÓN . . . . .	13
3.1.5.3.	TRANSESTERIFICACIÓN . . . . .	14
3.2.	FUNCIONALIZACIÓN . . . . .	20
3.2.1.	REACCIONES DE ACOPLAMIENTO Y ENTRECruzADO . . . . .	21
3.2.2.	EL PERÓXIDO DE BENZOILO COMO INICIADOR PARA EL EXTENDEDOR DE CADENA . . . . .	21
3.2.2.1.	MECANISMO PARA LA GENERACIÓN DE RADICALES . . . . .	21
3.2.3.	INJERTO DE MAH . . . . .	23
3.2.3.1.	EL MONÓMERO MAH . . . . .	23
3.2.3.2.	CONDICIONES DE PROCESO EN EL INJERTO DE MAH . . . . .	23
3.2.3.3.	REACCIONES SECUNDARIAS ACOMPAÑANDO EL INJERTO . . . . .	24
3.2.3.4.	MECANISMO DE REACCIÓN DEL INJERTO DE ANHÍDRIDO MALEICO (MAH) EN POLIETILENO USANDO PERÓXIDO COMO INICIADOR . . . . .	27
3.3.	EXTRUSIÓN . . . . .	29
3.3.1.	VENTAJAS Y RESTRICCIONES . . . . .	29
3.3.2.	EXTRUSOR DOBLE HUSILLO . . . . .	29
3.3.2.1.	CLASIFICACIÓN DE ACUERDO A LA DIRECCIÓN DE ROTACIÓN DE LOS HUSILLOS . . . . .	29
3.3.2.2.	CLASIFICACIÓN DE ACUERDO AL CONTACTO ENTRE LOS HUSILLOS . . . . .	30
3.4.	INYECCIÓN . . . . .	30
3.4.1.	EL PRINCIPIO DEL MOLDEO . . . . .	30
3.4.1.1.	UNIDAD DE INYECCIÓN . . . . .	31
3.4.1.2.	UNIDAD DE CIERRE . . . . .	31
3.4.1.3.	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO . . . . .	32
3.4.1.4.	TEMPERATURA DE PROCESO . . . . .	33
3.4.1.5.	PRESIÓN DE INYECCIÓN . . . . .	33
3.5.	CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS . . . . .	33
3.5.1.	PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS POLÍMEROS . . . . .	33
3.5.1.1.	RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y DEFORMACIÓN MODULO ASTM D638 . . . . .	34
3.5.1.2.	RESISTENCIA AL IMPACTO ASTM D256-97 . . . . .	36
3.5.2.	ANÁLISIS TÉRMICO . . . . .	37
3.5.2.1.	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO . . . . .	37



3.5.2.2.	TERMOGRAVIMETRÍA . . . . .	40
3.5.3.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO . . . . .	40
3.6.	REOLOGÍA . . . . .	41
3.6.1.	FLUJO NEWTONIANO . . . . .	41
3.6.2.	VISCOSIDAD . . . . .	43
3.6.2.1.	LA VISCOSIDAD DINÁMICA, CINEMÁTICA Y APARENTE . . . . .	43
3.6.2.2.	TIPOS DE SISTEMAS SEGÚN EL FLUJO: . . . . .	43
3.7.	NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS . . . . .	45
<b>4.</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>48</b>
4.1.	METODOLOGÍA . . . . .	48
4.2.	MATERIALES . . . . .	49
4.3.	EQUIPOS . . . . .	50
4.4.	PROCESAMIENTO . . . . .	53
4.4.1.	EXTENDEDOR DE CADENA CON ARCILLA . . . . .	53
4.4.2.	TIEMPO DE RESIDENCIA PARA EL PET-EXTENDEDOR DE CADENA . . . . .	54
4.4.3.	PET-EXTENDEDOR DE CADENA . . . . .	54
4.4.4.	INYECCIÓN PET-EXTENDEDOR DE CADENA . . . . .	54
4.4.5.	PRUEBAS MECÁNICAS . . . . .	55
4.4.5.1.	PRUEBAS DE TENSIÓN . . . . .	55
4.4.5.2.	PRUEBAS DE IMPACTO . . . . .	56
4.4.6.	PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN . . . . .	58
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>59</b>
5.1.	PROCESO DE EXTRUSIÓN . . . . .	59
5.2.	TENSIÓN E IMPACTO DE LAS MEZCLAS PET-ADITIVO C/ARCILLA . . . . .	59
5.3.	CANTIDAD DE ANHÍDRIDO MALEICO QUE REACCIONA CON PEAD . . . . .	60
5.3.1.	TERMOGRAVIMETRIA (TGA) . . . . .	60
5.3.2.	TITULACIÓN DE LOS GRUPOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS . . . . .	63
5.4.	ESTUDIO REOLÓGICO . . . . .	64
5.5.	EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ADITIVO2 SIN ARCILLA EN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE TENSIÓN E IMPACTO PARA EL PET . . . . .	66
5.5.1.	CONCENTRACIONES DE LAS MEZCLAS CON ADITIVO2 S/ARCILLA . . . . .	66
5.5.2.	PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS CON ADITIVO2 S/ARCILLA . . . . .	67
5.5.3.	RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE TENSIÓN DE LAS MEZCLAS DE PET CON ADITIVO2 S/ARCILLA . . . . .	68
5.6.	MORFOLOGÍA . . . . .	69
5.7.	COSTOS . . . . .	71



<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>72</b>
6.1. TRABAJO A FUTURO . . . . .	73
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>73</b>
<b>A. TERMINOLOGÍA</b>	<b>78</b>
A.1. GLOSARIO . . . . .	78
A.2. ABREVIATURAS . . . . .	81
<b>B. TERMOGRAMAS ADITIVOS</b>	<b>82</b>

# LISTA DE FIGURAS

2.1. La reacción de grupos finales carboxilo con grupos finales glicol. . . . .	5
3.1. Los monómeros que componen la molécula del PET. . . . .	8
3.2. Comparación estructural de los componentes resultantes de los procesos de despolimerización del PET. . . . .	11
3.3. Reacciones de degradación del PET. . . . .	12
3.4. Reacción de síntesis del etilenglicol. . . . .	14
3.5. Reacciones para convertir el p-xileno en productos. . . . .	14
3.6. Reacción de síntesis del PET (reacción de transesterificación). . . . .	15
3.8. Tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG). . . . .	15
3.7. Síntesis de los monómeros DMT y EG a partir del petróleo . . . . .	16
3.9. Reacción de transesterificación. . . . .	17
3.10. Mecanismo del inicio de la reacción de transesterificación. . . . .	17
3.11. Reacción en un lado del tereftalato de dimetilo (transesterificación). . . . .	18
3.12. Obteniendo el tereftalato bis-(2-hidroxiethyl). . . . .	18
3.13. El monómero tereftalato bis-(2-hidroxiethyl) sigue reaccionando. . . . .	19
3.14. Productos finales del PET. . . . .	19
3.15. Estructura molecular de polímeros funcionalizados aniónicamente. . . . .	20
3.16. Tipos de agentes que se pueden utilizar en reacciones de acoplamiento. . . . .	21
3.17. Peróxido de benzoilo. . . . .	22
3.18. Ruptura de cadena del peróxido de benzoilo. . . . .	22
3.19. Doble enlace reaccionando con el peróxido de benzoilo. . . . .	22
3.20. Molécula de anhídrido maleico (MAH). . . . .	23
3.21. Injerto y entrecruzamiento del polímero. . . . .	25
3.22. Ruptura de cadena debido al peróxido. . . . .	26
3.23. Reacción de desproporción en MAH. . . . .	26
3.24. La abstracción de hidrógeno en MAH. . . . .	27
3.25. Entrecruzamiento del polímero por medio de MAH. . . . .	27



3.26. Descomposición del peróxido. . . . .	27
3.27. Iniciación . . . . .	27
3.28. Propagación. . . . .	28
3.29. Transferencia de cadena. . . . .	28
3.30. Terminación. . . . .	28
3.31. Tipo de rotación de los husillos. . . . .	29
3.32. Clasificación de los tornillos de acuerdo al contacto . . . . .	30
3.33. Válvulas de retroceso . . . . .	31
3.34. Proceso de inyección. . . . .	33
3.35. Diagrama de tensión-deformación. . . . .	34
3.36. Tensión-deformación para varios tipos de polímeros. . . . .	35
3.37. Esfuerzo-deformación para distintos tipos de polímeros relacionado a sus temperaturas de fusión y de transición vítrea. . . . .	35
3.38. Máquina para realizar las pruebas de impacto Izod D256. . . . .	36
3.39. Esquema del aparato de DSC. . . . .	38
3.40. Gráfica del DSC flujo de calor-temperatura. . . . .	38
3.41. Gráfica de DSC donde se representan los estados termales . . . . .	39
3.42. Fluido entre dos platos sometido a una fuerza. . . . .	41
3.43. Gradiente de velocidad en el fluido. . . . .	42
3.44. Curva de fluidez para representar la viscosidad dinámica y aparente. . . . .	43
3.45. La Curva de Fluidez y la Curva de Viscosidad para un fluido Newtoniano. . . . .	44
3.46. La Curva de Fluidez y la Curva de Viscosidad para un fluido plástico. . . . .	44
3.47. Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido pseudoplástico. . . . .	45
3.48. La Curva de Fluidez y la Curva de Viscosidad para un flujo dilatante . . . . .	45
3.49. Dispersión de la arcilla en la matriz polimérica . . . . .	46
4.1. Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90. . . . .	50
4.2. Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 (husillo). . . . .	51
4.3. Máquina de moldeo por inyección. . . . .	51
4.4. Deshumidificador. . . . .	52
4.5. Máquina granuladora. . . . .	52
4.6. Aparato para realizar las pruebas de impacto Izod. . . . .	53
4.7. Tablero para introducir las condiciones de procesamiento. . . . .	55
4.8. Inyección de probetas para impacto y tensión. . . . .	55
4.9. ASTM D 638, Muestras de prueba de tensión para plásticos moldeados. . . . .	56
4.10. Dimensiones de una probeta de impacto según la norma D256-97. . . . .	57



4.11. Muesca de probeta de impacto según la norma D256-97. . . . .	57
5.1. Termograma de polietileno de alta densidad 56035. . . . .	62
5.2. Termograma de Aditivo 2 s/arcilla. . . . .	62
5.3. Reograma de viscosidad cortante versus la rapidez de corte de las mezclas PET-aditivo c/arcilla. . . . .	64
5.4. Reograma de viscosidad cortante vs rapidez de corte de las mezclas. . . . .	66
5.5. PET virgen 500X, mezcla 11. . . . .	69
5.6. PET-Aditivo 2 s/arcilla 2.5 phr 500X. . . . .	70
5.7. PET-Aditivo 2 s/arcilla 3.0 phr 500X. . . . .	70
B.1. Aditivo 1. . . . .	82
B.2. Aditivo 2 . . . . .	83
B.3. Aditivo 3. . . . .	83
B.4. Aditivo 4. . . . .	84
B.5. Aditivo 5. . . . .	84
B.6. Aditivo 6. . . . .	85
B.7. Aditivo 7. . . . .	85

# LISTA DE TABLAS

3.1. Nombres comerciales del PET y sus fabricantes. . . . .	7
3.2. Relación del peso molecular del PET con la viscosidad intrínseca. . . . .	9
3.3. Propiedades físicas y químicas del PET [10]. . . . .	10
3.4. Ejemplos de viscosidad intrínseca para diferentes aplicaciones del PET. . . . .	10
3.5. Requerimientos mínimos para las hojuelas del PET-R para ser reprocesado. . . . .	11
4.1. Propiedades del PEAD 56035. . . . .	49
4.2. Composición por átomos. . . . .	50
4.3. Composición por minerales. . . . .	50
4.4. Concentraciones para fabricar un extendedor de cadena con base de PEAD. . . . .	53
4.5. Condiciones para el proceso de inyección. . . . .	54
5.1. Resultados de las pruebas de tensión e impacto del PET- extendedor con arcilla. . . . .	60
5.2. Aditivo 2 sin arcilla. . . . .	61
5.3. Porcientos de pérdida de MAH a los aditivos c/arcilla por medio de termogravimetría. . . . .	63
5.4. Mezclas para el reómetro de PET- aditivo c/arcilla. . . . .	64
5.5. Mezclas en el reógrama de la Figura 5.4 . . . . .	65
5.6. Concentraciones del PET-aditivo 2 s/arcilla. . . . .	67
5.7. Propiedades térmicas de las concentraciones de la Tabla 5.6 a 270 °C. . . . .	67
5.8. Resultados de las pruebas de tensión e impacto aplicados a las concentraciones PET-aditivo 2 s/arcilla de la Tabla 5.6. . . . .	68
5.9. Costo del extendedor por Kg en pesos. . . . .	71
5.10. Costo del PET-extendedor de cadena por Kg en pesos. . . . .	71

# OBJETIVOS

## OBJETIVOS GENERALES:

- Producir un nanocompuestos de poli(tereftalato de etileno) (PET) y arcillas.

## OBJETIVOS PARTICULARES:

- Sintetizar un extendedor de cadena por medio de extrusión reactiva.
- Determinar la concentración de nanopartículas-extendedor que mejoren las propiedades del polímero.
- Determinar las mejores condiciones de procesamiento para la producción de nanocompuestos de PET-arcilla-extendedor.

# HIPÓTESIS

La mezcla de PET fundido y extendedor de cadena provocará que los grupos anhídridos injertados en el extendedor reaccionen con los grupos hidroxilos terminales de las molécula de PET obteniéndose cadenas moleculares más largas, lo que se traducirá en un incremento en la viscosidad y facilidad de manejo en el procesamiento. Así mismo, interaccionará con los grupos hidroxilos de las placas de arcilla, que poseen en su periferia, haciendo una mezcla compatible entre la nanopartícula de arcilla y el polímero orgánico, produciendo un nanocompuestos con propiedades mejoradas.

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

La transformación de los plásticos en productos de uso final causa la degradación fisicoquímica de los mismos. En particular el politereftalato de etileno (PET) sufre rompimientos de cadenas moleculares que provocan que el peso molecular y la viscosidad en fundido presenten una drástica disminución. La pérdida de estas propiedades hace que el polímero sea difícil, y no pocas veces, imposible de procesar nuevamente por los métodos comunes de transformación (extrusión e inyección), y solamente se aprovecha para la fabricación de hilos para la confección de tela para ropa.

Los llamados extendedores de cadena, sintetizados por medio de extrusión reactiva, han tenido un gran auge por ser una tecnología que coadyuva a mejorar las propiedades mecánicas y reológicas de polímeros ya procesados sin usar disolventes en el proceso. Este método es benéfico tanto ambiental como económicamente ya que el producto final puede ser elaborado con material reciclado, material que es más barato que el polímero virgen.

La funcionalización del polímero por medio del injerto de grupos reactivos vía extrusión reactiva conlleva el conocimiento tanto del proceso como de la reacción química que ocurre dentro del extrusor.

En general, los extendedores de cadena son componentes de cadena molecular corta que pueden ser usados para incrementar el peso molecular de los polímeros, en el caso particular del politereftalato de etileno (PET).

La extensión de cadena se representa por una poliadición entre los grupos terminales de la cadena (grupos carboxilo e hidroxilo) y el reactivo. El proceso de extrusión reactiva es rápido y hay que controlar de manera cuidadosa los parámetros de procesamiento, en particular la concentración del grupo químico reactivo que se injertará, el tiempo de residencia dentro del extrusor y el perfil de temperaturas a lo largo del cañón del extrusor.

Por otro lado, los nanocompuestos poliméricos con arcillas son nuevos materiales que incluyen en su composición nanopartículas minerales, que muestran resistencia a la flama y al desgaste. La estructura de los nanocompuestos depende del grado en el cual los compuestos orgánicos e inorgánicos son transformados en compatibles. Teniendo las suficientes interacciones entre el polímero y la arcilla se producirán materiales con propiedades mejoradas.

La unión de estos dos compuestos dará como resultado un material capaz de ser procesado por las técnicas comunes con propiedades mejoradas. Sin embargo, el problema es complejo ya que hay que comprender y conocer las diferentes propiedades de las materias primas y determinar las interacciones entre ellas. Por lo anterior, en este estudio se sintetizará por medio de extrusión reactiva un extendedor de cadena evaluando y analizando el efecto en la mezcla con el polímero y las nanopartículas. La caracterización del nuevo material se llevará a cabo por medio de calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, propiedades mecánicas a tensión, morfología por microscopía electrónica de barrido y propiedades viscoelásticas por reometría de platos paralelo.

## Capítulo 2

# ANTECEDENTES

### 2.1. INTRODUCCIÓN

El injerto de un grupo funcional sobre poliolefinas, vía radicales libres, es un método común en la funcionalización de polímeros.

Gaylord [1] propuso el injerto de anhídrido maleico (MAH) por un precursor de radicales libres en polietileno de alta densidad (PEAD). En este estudio reportó que la cantidad de maleico provocaba entrecruzamiento y/o corte de cadena en el polímero; además, observó que lo anterior podía ocurrir simultáneamente con la reacción, la reacción colateral para el polietileno es el entrecruzamiento y para el polipropileno es el corte de cadena. También reportó que la formación de entrecruzamiento se dio a proporciones de maleico 1:1 con el polietileno de alta densidad evidenciando que las reacciones de entrecruzamiento parecían producirse a cantidades grandes de MAH y que decrecía el entrecruzamiento al disminuir la cantidad de monómero (MAH) en la reacción. En otro estudio Gaylord [2] reportó que utilizó proporciones de monómero menores al 2 % aun con presencia de geles de las reacciones de entrecruzamiento.

De acuerdo a G. Moad [3] hay dos formas principales para injertar MAH en poliolefinas buscando las mejores propiedades; la extrusión reactiva y la reacción de injerto usando disolventes; en su estudio menciona las condiciones de proceso para un típico mecanismo de radicales libres, como guía para controlar la estructura del producto y el uso de la extrusión reactiva en la formación de polímeros intercadena.

Otras investigaciones sobre la funcionalización de poliolefinas en las que se da el injerto con anhídrido maleico son:

Bettini [4], probó varios métodos de purificación para remover el anhídrido residual de la mezcla y analizar la reacción de anhídrido maleico, mostrando sus ventajas y desventajas así como proponer el método más adecuado y metodología de análisis del anhídrido reaccionado.

Hongbo [5], demostró en su estudio que los nanocompuestos de PE injertado con MAH tuvieron un mejor comportamiento térmico que el PE virgen, pero en la preparación de un nanocompuesto intercalado con montmorillonita sus propiedades no fueron mejores que las del PE.

En el trabajo de Won Ho Jo [6], se injertó anhídrido maleico a poliestireno por extrusión reactiva en presencia de un iniciador por radicales libres. Después, los poliestirenos funcionalizados se mezclaron con poliamida 6 y se estudió el efecto de las unidades de anhídrido maleico en la compatibilidad del sistema, midiendo morfología y propiedades mecánicas y reológicas. Se observó un cambio significativo en la morfología y en las propiedades tensiles y reológicas de la mezcla con menos del 1 % de anhídrido maleico, lo que fue una señal de compatibilización.

En el trabajo de T.L. Dimitrova [7], se trató de compatibilizar PET y polietileno de alta densidad (HDPE) para obtener mezclas con buenas propiedades mecánicas. Se utilizaron diferentes agentes compatibilizantes



como elastómero de anhídrido maleico y algunos materiales nuevos que contenían polietileno injertado con poliéster. Se concluyó que los dos agentes compatibilizantes, es decir, el elastómero funcionalizado y la nueva clase de polímeros, mejoraron drásticamente la morfología, haciendo las mezclas más homogéneas, mejorando la ductibilidad de la mezcla.

En el presente trabajo se llevo a cabo un extendedor de cadena a través de la funcionalización de una poliolefina de alta densidad (PEAD) por medio de la reacción de radicales libres con peróxido de benzoilo (BPO), para realizar el injerto de anhídrido maleico (MAH) en la poliolefina; agregándole también arcilla bentonita que contiene montmorillonita para mejorar sus propiedades.

Este extendedor se agregó en forma de gránulos al extrusor con el poli(tereftalato de etileno) (PET) para que reaccionara con los grupos terminales de este último y así aumentar su viscosidad de fundido.

En la extrusión, las variables que se tomaron en cuenta para hacer el extendedor de cadena fueron: el efecto del iniciador (BPO), concentración del monómero (MAH), porcentaje de injerto, grado de entrecruzamiento y la resistencia mecánica proporcionada por el extendedor principalmente. El entrecruzamiento de moléculas es una variable que se toma en cuenta porque depende de la concentración, tanto del monómero como del peróxido ya que se debe de tener un grado de injerto adecuado para que el entrecruzamiento sea lo mínimo posible.

El extendedor de cadena obtenido por extrusión reactiva de anhídrido maleico (MAH), peróxido de benzoilo (BPO) y poliolefina de alta densidad (PEAD) contiene polietileno funcionalizado, que es el injerto de MAH en la poliolefina, polietileno sin funcionalizar en el cual esta sin reaccionar, material entrecruzado donde cadenas de polietilenos están unidas por medio de una molécula de anhídrido maleico y MAH que no reaccionó.

Las propiedades del extendedor de cadena se ven afectadas por las cantidades de los compuestos antes mencionados, tomando a mayor consideración el entrecruzamiento y el porcentaje de injerto por ser variables que afectan en mayor grado las propiedades de la mezcla. La fabricación del extendedor toma en cuenta las variables anteriormente expuestas pero al manejar la extensión de cadena del PET se involucran otras variables en el proceso.

## 2.2. EXTENSIÓN DE CADENA

Es conocido que los extendedores de cadena son componentes de bajo peso molecular que pueden ser usados para incrementar el peso molecular de polímeros [8].

En el caso particular del poli(tereftalato de etileno) (PET), la extensión de cadena se representa por una poliadición entre los grupos terminales de la cadena (grupos carboxilo e hidroxilo) y el reactivo. El proceso de extrusión reactiva es rápido y hay que controlar de manera cuidadosa los parámetros de trabajo, en particular la concentración del extendedor de cadena, el tiempo de residencia del polímero en el extrusor y el perfil de temperaturas a lo largo del cañón del extrusor [8].

También, los procesos de extrusión reactiva pueden ser usados para incrementar el peso molecular del desecho industrial proveniente de las plantas procesadoras de PET. En muchos casos estos desechos no están contaminados, pero su viscosidad es baja [8].

El método más utilizado de funcionalización sobre el sustrato de poliolefinas por extrusión reactiva involucra el injerto de radicales libres. El proceso generalmente involucra combinar un iniciador de radicales libres, comúnmente un peróxido y un monómero [3].

Dependiendo de la estructura del extendedor de cadena usado, la reacción de adición puede estar acompañada por ramificación, o incluso entrecruzamiento.



### 2.2.1. PROCESO DE EXTENSIÓN DE CADENA DEL PET

La extensión de cadena del PET reciclado (PET-R) o del PET es un proceso donde un material de bajo peso molecular (PM) di o poli funcional reacciona con los grupos terminales hidroxilo y/o carboxilos del PET para reincorporarse a las cadenas de peso molecular bajo que resultan durante el procesamiento de fusión del PET.

Algunos investigadores como Inata y Matsumura [14] sugieren que hay tres tipos de reacciones con el PET y el extendedor de cadena:

- Una reacción en bloque, donde una molécula extendedora de cadena reacciona con una cadena de PET.
- Una reacción de acoplamiento, donde una molécula de extendedor de cadena se reincorpora a dos cadenas de PET. Esta es la meta óptima para un proceso de extensión de cadena.
- Donde no reaccionan la molécula de extendedor de cadena.

La extensión de cadena, es una atractiva opción por varias razones para superar la caída de viscosidad, es menos costoso que la polimerización en estado sólido y más fácil de aplicar. Muchas publicaciones reportan el éxito de los procesos de extensión de cadena usando material virgen y PET-R [10].

La mayoría de la investigación y experimentos de extensión de cadena se han hecho usando PET virgen de bajo PM con el propósito de elevar la viscosidad a un nivel deseado, comparando al estado del PET reciclado [9, 13].

#### 2.2.1.1. EFECTOS DE LOS GRUPOS FINALES

Los grupos finales hidroxilos y carboxilos contenidos en el PET-R juegan un papel importante en la extensión de cadena del PET, incrementando o reduciendo el PM durante el procesamiento [14]. El grupo final carboxilo es uno de los principales productos de la degradación térmica del PET, de esta manera el contenido de carboxilos del PET-R es una buena indicación de la degradación térmica durante el procesamiento [18].

La oxidación del PET durante el procesamiento se promueve por el contenido de grupos finales de carboxilo. La reducción de grupos carboxílicos en la extensión de cadena del PET incrementa la estabilidad termoxidativa del PET. Los grupos finales carboxílicos son consumidos en una reacción de extensión de cadena durante el procesamiento de fusión por una reacción de esterificación donde éstos reaccionan con los grupos finales glicol del PET como se muestra en la Figura 2.1 [18].

El incremento de carboxilos es asociado con un incremento en la rapidez de degradación. La reducción de contenido de hidroxilos es asociado en un incremento de la rapidez de reacción de la extensión de cadena durante el procesamiento. El propósito de los procesos de extensión de cadena del PET es mejorar el acoplamiento lineal. Sin embargo, las reacciones de entrecruzamiento o ramificación son inevitables y necesitan ser minimizadas.

#### 2.2.1.2. REACCIONES DE ENTRECruzAMIENTO EN EL EXTENDEDOR DE CADENA

Los mecanismos de entrecruzamiento han sido reportados para el procesamiento de PET-R [19, 20]. Se ha propuesto que las reacciones de entrecruzamiento son iniciadas por la formación de radicales peróxido; hidroperóxidos inestables y radicales libres producidos por la extracción del hidrógeno de la cadena del polímero.

Hay que hacer notar que el entrecruzamiento del PET mejora su estabilidad térmica. Sin embargo, es esencial en los procesos de extensión de cadena del PET-R evitar este efecto. El entrecruzamiento induce la formación de gel, lo cual afecta negativamente las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica de los productos [10].

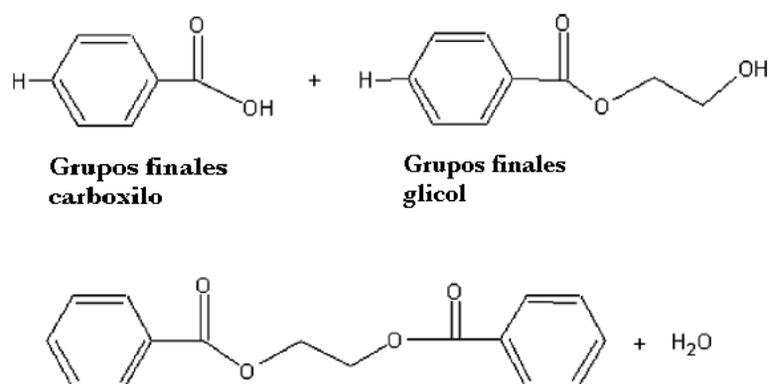


Figura 2.1: La reacción de grupos finales carboxílo con grupos finales glicol.

### 2.2.1.3. EXTENDEDOR DE CADENA

La adición de extendedores de cadena que no generan productos secundarios son los más preferidos. Investigadores como Inata y Matsumura [11, 14, 15, 16, 17] han estudiado la mezcla del PET virgen con extendedores de cadena con el propósito de elevar la viscosidad intrínseca. Mostraron que los extendedores de cadena tipo di o poli funcional son los preferidos debido a su alta rapidez de reacción sin generar productos secundarios. Muchos tipos de extendedores de cadena han sido reportados para el PET, tales como bis-5,6-dihidro-4h-1,3-oxazinas [11, 12, 21, 22].

Los extendedores de cadena pueden ser clasificados de acuerdo al grupo funcional del PET, con el que reaccionan. Los extendedores de cadena que reaccionan con grupos carboxílos son efectivos, en injertarse a la longitud de la cadena. El otro tipo de extendedor de cadena es el que reacciona con los hidroxílos y son mas efectivos con PET de bajo PM producido por policondensación, porque el contenido de hidroxílos predomina sobre los grupos carboxílos. El extendedor de cadena que reacciona con los hidroxílos incrementa la viscosidad rápidamente [15].

Carr [23] reportó que las mezclas de poliéster experimentan reacciones de transesterificación en la fusión, induciendo ramificación, después entrecruzamiento. La esterificación de grupos carboxílos e hidroxílos, por diepóxidos, dan como resultado hidroxílos secundarios que pueden reaccionar después con grupos carboxílos y epoxi, promoviendo la estructura de ramificación y entrecruzamiento [9].

### 2.2.1.4. VARIABLES EXPERIMENTALES DEL PROCESO DE EXTENSIÓN DE CADENA

La concentración del extendedor de cadena ha sido el principal parámetro de investigación analizado en los procesos de extensión de cadena por mezclado reactivo [9, 24, 25]. Paci y La Mantia [26], reportaron que durante el procesamiento del PET-R toma lugar la competencia entre las reacciones de degradación y extensión de cadena.

Se ha encontrado que tiempos de reacción cortos y una reducción en el contenido de humedad, produce una efectiva extensión de cadena y restringe la degradación térmica e hidrolítica [13, 22].

## 2.3. EXTRUSIÓN REACTIVA

El uso de la extrusión reactiva en la extensión de cadena ha sido ensayada por Akkapeddi y Gervasi [13]. Ellos investigaron un proceso de extrusión reactiva de PET virgen con extendedores de cadena. Obtuvieron



bajos contenidos de carboxilos. Los bajos índices de estos indican que hubo poca degradación del polímero. Por otro lado, en un proceso típico de extrusión reactiva, los reactivos son alimentados al extrusor, en donde son generalmente calentados, ya sea para fundirlos y poder empezar la reacción, si es que los reactivos están en forma sólida, o para aumentar la rapidez de reacción, si los polímeros ya están fundidos. La mezcla reactiva es transportada a través de diferentes segmentos del barril con diferentes grados de mezclado y diferentes flujos de energía, que llevan la reacción al grado de conversión deseado dentro de los límites del tiempo de residencia. La geometría del dado es uno de los factores que determina la presión a la cual el polímero tiene que ser bombeado a lo largo del extrusor. Finalmente, el material que sale del dado es, por lo general, enfriado rápidamente por medio del contacto con algún fluido a baja temperatura, como agua [27].

### 2.3.1. VARIABLES EN EL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA

El flujo, la resistencia del dado, velocidad de rotación del husillo (RPM), concentración y temperaturas del barril son consideradas como variables para los sistemas de extrusión reactiva [28].

Las fluctuaciones en las variables antes mencionadas son la mayor causa de inestabilidades térmicas, hidrodinámicas y químicas induciendo disturbios en la operación del extrusor reactivo [29].

### 2.3.2. VENTAJAS

Una de las ventajas de la extrusión reactiva es la ausencia de disolvente como medio de la reacción. No se requieren equipos adicionales de separación o recuperación del disolvente, ni existe contaminación del producto por el mismo ó por impurezas que pueda llevar éste.

Los extrusores pueden transportar materiales con altas viscosidades y pueden proporcionar un mezclado intenso. Esto es muy difícil de lograr en los reactores tubulares ya que, cuando aumenta la viscosidad, se produce un flujo laminar y disminuye o desaparece el mezclado.

Los extrusores se han considerado adecuados para el procesamiento reactivo debido a varias capacidades inherentes que se muestran a continuación [30]:

- Facilidad para preparar la mezcla fundida de la alimentación.
- Excelente mezclado dispersivo y distributivo.
- Control de temperatura.
- Control sobre la distribución de tiempos de residencia.
- Se pueden tener reacciones bajo presión.
- Procesamiento continuo.
- Se pueden tener diferentes etapas de reacción en diferentes segmentos del extrusor.
- Se pueden hacer modificaciones después de la reacción.
- Se tiene una buena descarga de materiales viscosos.

## Capítulo 3

# GENERALIDADES

### 3.1. PET

#### 3.1.1. HISTORIA DEL PET

El descubrimiento del poli(tereftalato de etileno), mejor conocido como PET, es un polimero que fue patentado para hacer fibra por Jr. Whinfield y J. Dikson en 1941.

Desde entonces y además de su expansión, el PET ha presentado un significativo progreso en el campo de las aplicaciones como material para la fabricación de botellas y envases en los que se manejan gran variedad de productos.

La síntesis original del PET fue desarrollada por Whinfield y Dikson [31]. Ellos usaron una reacción de transesterificación del tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol en una relación de 1:2.4. Esta síntesis fue realizada a 200-290°C en presencia de  $SbO_3$  como catalizador.

Basándose en los trabajos de Carothers, J.R. Whinfield y J.T. Dickson en Inglaterra alcanzaron en 1941 las propiedades necesarias para las fibras de poliéster tenaces, resistentes a la hidrólisis, de elevada temperatura de fusión y deformable en frío. En ese año se patentó la policondensación del etilenglicol y ácido tereftálico para obtener un polímero de cadena lineal que podía ser cristalizado y estirado para la formulación de fibras.

El PET fue patentado inicialmente en 1955 como polímero de fibra, llamado DACRON y hace su aparición en el mercado mundial en ese año; otros nombres comerciales del PET se enlistan en la Tabla 3.1.

En los 60 el poliéster continúa su desarrollo y es utilizado en la elaboración de películas flexibles para empaques de diversos productos, cintas, casetes y películas biorientadas para aplicaciones de fotografía y rayos X.

Tabla 3.1: Nombres comerciales del PET y sus fabricantes [10]

Nombre comercial	Fabricante
Arnite	DSM Engineering Plastics
Diolen	ENKA-Glazstoff
Eastapac	Eastman chemical company
Hostadur	Farbwerke Hoechst AG
Mylar	E. I. Du Pont de Nemours & Co... Inc.
Melinex	Imperial Chemical Industries Ltd.
Rynite	Du Pont de Nemours & Co... Inc.

En los 70 surge como un material útil para la elaboración de botellas y envases biorientados que contienen bebidas carbonatadas, perfumes, cosméticos, licores, cervezas y en general alimentos que requieran vida larga de anaquel.

En los 80 los productos obtenidos de PET atraviesan por una expansión vertiginosa, en especial en el sector eléctrico y en el automotriz, debido a la creciente demanda de productos más tenaces.

En los 90 el mercado del PET siguió en aumento, sin embargo, está sujeto a una legislación severa en el sector alimenticio.

En las recientes décadas aparecieron muchas investigaciones relacionadas con nanocompuestos de PET. Las aplicaciones incluyen el uso de agentes nucleantes, compatibilizadores, aditivos resistentes al calor, etc. La tecnología de nanocompuestos ha tenido un rápido desarrollo alrededor del mundo, en términos de patentes, antes de 1995 solamente alrededor de 10 patentes fueron editadas cada año. Desde 1995 a 2000 el número ha incrementado de 80 a 120 anuales [32].

Las más recientes tecnologías involucran el uso de extendedores de cadena para recuperar propiedades para reprocesarlo. El extendedor de cadena parece ser la mejor opción para algunos polímeros cuyo reciclado afecta las propiedades mecánicas y de flujo de forma dramática, como es el caso del PET.

### 3.1.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PET

El PET es un compuesto que se forma de cadenas hidrocarbonadas que contienen uniones éster. Los grupos éster en la cadena de poliéster son polares, donde el átomo de oxígeno del grupo carbonilo tiene una carga negativa y el átomo de carbono del carbonilo tiene una carga positiva. Las cargas positivas y negativas de los diversos grupos éster se atraen mutuamente. Esto permite que los grupos éster de cadenas vecinas puedan alinearse entre sí en una forma cristalina y debido a ello, den lugar a fibras resistentes [33].

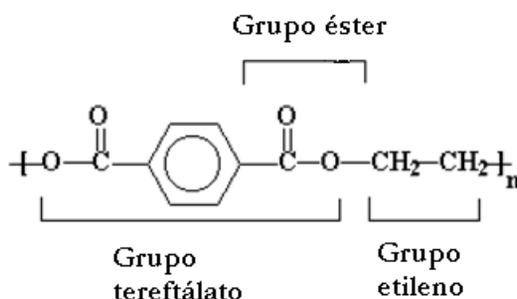


Figura 3.1: Los monómeros que componen la molécula del PET.

El PET virgen es considerado como uno de los más importantes polímeros de ingeniería desde las pasadas dos décadas debido al rápido crecimiento en su uso. Es considerado como un excelente material por sus muchas aplicaciones y es ampliamente usado para fabricar botellas. Tiene una excelente resistencia química, claridad, procesabilidad, razonable estabilidad termal.

Es un polímero que tiene un amplio rango de viscosidades intrínsecas  $/\eta/$  que varían de 0.45 a 1.2 dl/g, con un índice de polidispersidad de 2.

La cadena de PET se considera rígida aun por arriba de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). La baja flexibilidad de las cadenas del PET es un resultado de la naturaleza de los cortos grupos de etileno y la presencia del grupo fenilo. Estas cadenas significativamente inflexibles afectan las propiedades de su estructura tales como la transición térmica.



La densidad ( $\rho$ ) del PET puede variar desde 1,33-1,34  $\frac{g}{cm^3}$  para un material amorfo hasta aproximadamente 1,45-1,51  $\frac{g}{cm^3}$  para el caso semicristalino. Éste último particularmente dependiente y proporcional al contenido de dietilenglicol (DEG), que puede generarse durante el proceso de síntesis y que puede actuar como comonomero [10, 32, 33, 34].

### 3.1.2.1. VISCOSIDAD INTRÍNSECA

La viscosidad intrínseca (V.I) es una medida indirecta del peso molecular, o sea, del tamaño promedio de moléculas que definen al polímero. La viscosidad intrínseca de uso general es de  $0.8 \pm 0.02$  dl/g, que corresponde aproximadamente a 125 unidades repetidas por molécula y un peso aproximado de 24,000 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 debe ser mayor de 0.03 dl/g. Cualquier pérdida superior a este nivel trae como consecuencia un decremento en la transparencia de la preforma debido a un incremento en la velocidad de cristalización, acarreado la pérdida de las propiedades mecánicas. La Tabla 3.2 muestra la relación del peso molecular con la viscosidad.

Tabla 3.2: Relación del peso molecular del PET con la viscosidad intrínseca [34]

Viscosidad intrínseca	Peso molecular	Numero de unidades repetidas
0.6	18000	95
0.7	23000	120
0.8	27000	145

La pérdida de la viscosidad se debe básicamente 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 del polímero.

Una segunda causa de la caída de la viscosidad intrínseca es la degradación térmica durante la fusión del polímero para inyectarlo. De ahí que se deba emplear un perfil de temperaturas de moldeo y velocidades de corte lo más suave posible que permitan la obtención de preformas claras, transparentes y libres de distorsión [35].

### 3.1.2.2. PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS DEL PET

Las propiedades más comunes del PET se presentan en la Tabla 3.3.

### 3.1.2.3. PET CRISTALIZACIÓN Y TRANSICIÓN TERMAL

El PET virgen es conocido por tener muy baja velocidad de cristalización. La cristalización toma lugar a 170°C o 190°C [10]. Enfriando rápidamente el PET podemos producir un PET transparente y amorfo. El PET semicristalino puede ser obtenido por calentamiento del PET amorfo a una temperatura sobre su  $T_g$ , hasta el 30 % de cristalinidad puede ser lograda. [10].

La velocidad de cristalización depende de factores tales como el peso molecular, la presencia de agentes nucleantes, orientación de cadena, la naturaleza del catalizador usado en la polimerización y la historia térmica [10].



Tabla 3.3: Propiedades físicas y químicas del PET [10].

PROPIEDADES	METODO DE PRUEBA	VALORES (UNIDADES)
Peso molecular (unidades frecuentes)	-	192 ( $gmol^{-1}$ )
Parámetros Mark-Houwink	-	$K= 3.72 \times 10^{-2} (mlg^{-1})$ a $=0.73$
Peso molecular promedio $\bar{M}_w$	-	30,000 - 80,000 (g/mol)
Densidad	-	1.41 ( $gcm^3$ )
Temperatura de transición vítrea	DSC	69 - 115 ( $^{\circ}C$ )
Temperatura de fusión	DSC	265 ( $^{\circ}C$ )
Calor de fusión	DSC	166 (J/g)
Resistencia a la fractura	Tensión	50 (MPa)
Resistencia a la tensión (módulos de Young)	-	1700 (Mpa)
Deformación a cedencia	Tensión	4 (%)
Resistencia al impacto	ASTM D256-86	90 ( $Jm^{-1}$ )
Absorción de agua	-	0.5 (%)

### 3.1.3. APLICACIONES Y PROCESAMIENTO DEL PET

El PET virgen es producido con diferentes especificaciones para diversas aplicaciones [10]. Ejemplos de viscosidades del PET  $/\eta/$  con respecto a las aplicaciones requeridas son mostrados en la Tabla 3.4. Los gránulos de PET pueden ser procesados de muchas maneras dependiendo de sus aplicaciones y los requerimientos del producto final. Los principales procesos del PET son:

- Extrusión.
- Moldeo por extrusión.
- Extrusión para producir espuma.
- Moldeo por inyección.
- Moldeo por soplado.

Tabla 3.4: Ejemplos de viscosidad intrínseca para diferentes aplicaciones del PET [10].

Aplicaciones	$/\eta/dlg^{-1}$
Grabación de cintas	0.60
Fibras	0.65
Botellas de bebidas carbonatadas	0.73-0.8
Cuerda neumática industrial	0.85

### 3.1.4. PET RECICLADO

La industria del reciclaje del PET inicio como resultado de una presión ambiental para mejorar el manejo de desperdicios [36].

El problema de reciclar este material es que contiene muchos contaminantes. Muchos investigadores reportaron que con el propósito de conseguir un reciclaje del PET satisfactorio, las hojuelas del PET deben tener ciertos requerimientos mínimos [10, 37] ver Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Requerimientos mínimos para las hojuelas del PET-R para ser reprocesado.

Propiedades	Valores
$[\eta]$	$>0.7 \text{ dl g}^{-1}$
$T_m$	$>240 \text{ }^\circ\text{C}$
Contenido de agua	$<0.02 \text{ wt } \%$
Tamaño de hojuela	$0.4 \text{ mm} < D < 8 \text{ mm}$
Contenido de tintas	$<10 \text{ ppm}$
Índice de amarillamiento	$<20$
Contenido de metal	$<3 \text{ ppm}$
Contenido de PVC	$<50 \text{ ppm}$
Contenido de polielefinas	$<10 \text{ ppm}$

La contaminación del PET-R es la mayor causa de deterioración de sus propiedades físicas y químicas durante el reprocesado [38].

### 3.1.4.1. PROCESOS DE RECICLADO DEL PET

Hay dos tipos de procesos para reciclar el PET, uno es el reciclado químico y otro el reciclado mecánico.

#### Reciclado químico

El reciclaje químico (químolisis) del PET-R es conseguido por la total despolimerización en monómeros, o parcial en oligómeros. La estructura de los componentes resultantes de la despolimerización del PET, en comparación con las estructuras del PET esta mostrada en la Figura 3.2. La principal desventaja de la quimólisis del PET es su alto costo [10].

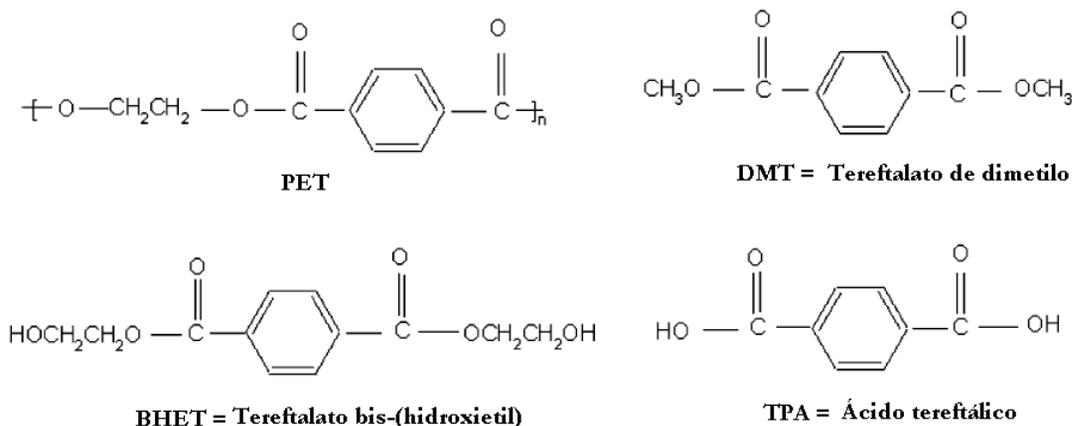


Figura 3.2: Comparación estructural de los componentes resultantes de los procesos de despolimerización del PET.



### Reciclado mecánico

El reciclaje mecánico del PET-R normalmente consiste en remover los contaminantes por lavado y clasificación, secado y fusión.

La principal ventaja del reciclaje mecánico del PET es que es relativamente simple, ambientalmente amigable y requiere baja inversión. La principal desventaja del reciclado mecánico es la reducción del peso molecular durante el procesamiento, también se le conoce como reducción de la viscosidad ( $\eta$ ). El PET-R sufre una caída en el peso molecular cuando es reciclado en un sistema normal de extrusión debido a las reacciones de degradación térmica e hidrolítica durante el procesamiento del PET-R [18]. La presencia de agua y PVC en las hojuelas de PET-R promueven los cortes de cadenas del PET durante una extrusión normal.

A la temperatura de procesamiento ( $280^{\circ}\text{C}$ ), ocurren reacciones de hidrólisis entre agua y PET dando como resultado cadenas cortas. La división térmica de los enlaces PET-éster también produce cadenas cortas de PET con grupos finales ácido y vinil éster [10].

Las reacciones de degradación térmica e hidrólisis de PET-R son mostradas en la Figura 3.3.

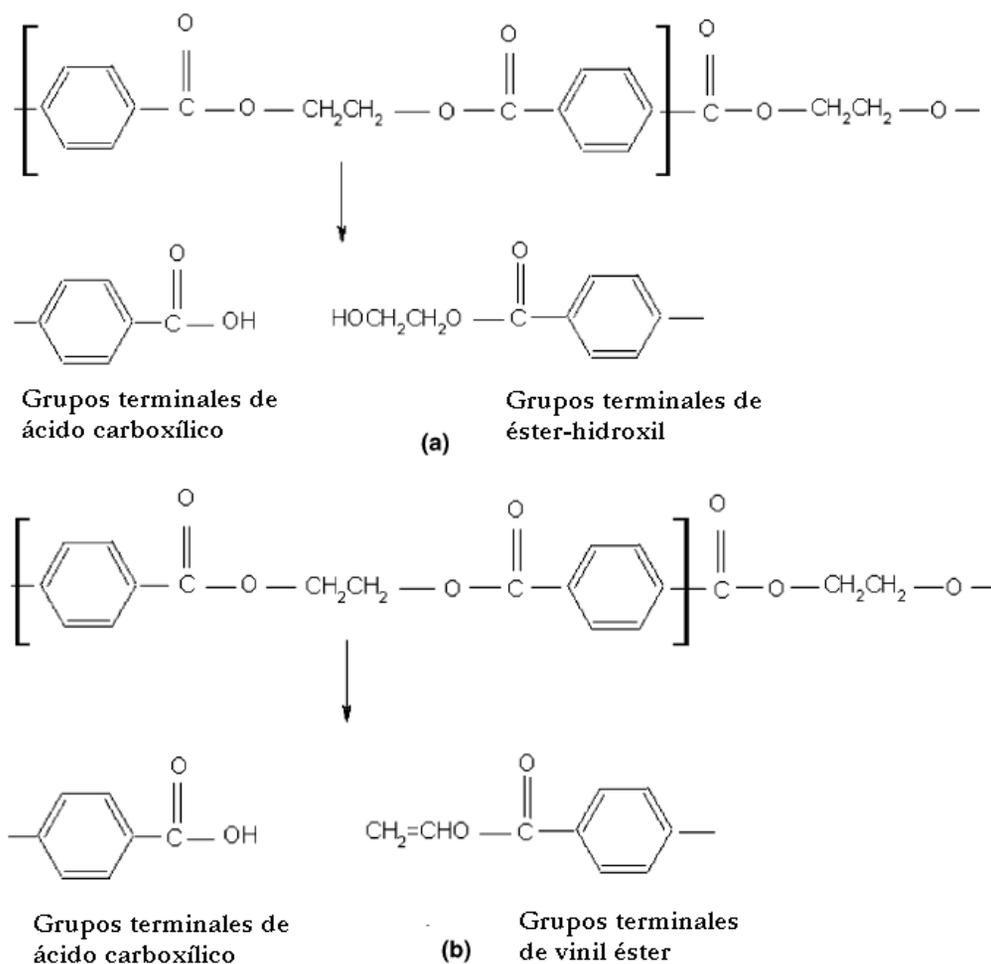


Figura 3.3: Reacciones de degradación del PET, (a) reacciones de hidrólisis del PET (b) reacciones de degradación térmica.

Los oligómeros y componentes volátiles son producidos durante el procesamiento del PET (por arriba de la temperatura de fusión), que contribuye a la reducción del PM. Los componentes oligoméricos cíclicos y



lineales son formados durante el reprocesamiento del PET como un resultado de las reacciones de degradación térmica [10].

### 3.1.5. SÍNTESIS DEL PET

Los procesos de producción del PET involucran dos diferentes reacciones de iniciación. La primera reacción de iniciación es una reacción de esterificación donde el ácido tereftálico purificado (TPA) reacciona con etilenglicol (EG), a una temperatura de entre 240°C-260°C y una presión entre 300-500 KPa.

La segunda reacción es una reacción de transesterificación donde el tereftálato de dimetilo (DMT) esta reaccionando con el EG a 150°C [10], 180°C a 210°C, y de 140 a 220°C y 100 KPa [40]. La transesterificación es el proceso preferido debido a su fácil purificación.

Las reacciones esquemáticas para producir el monomero del éster tereftálico, que es el producto común de los dos tipos de reacciones; se presentan a continuación. La tercera muestra la reacción sintetizada a partir del éster tereftálico para producir el PET.

- Esta reacción es común en los procesos de esterificación.



- Esta reacción es la más utilizada en los procesos de transesterificación.



- En las dos reacciones anteriores tenemos como producto el éster tereftálico.



#### 3.1.5.1. PRINCIPALES MATERIAS PRIMAS EN LA FORMACIÓN DE PET

- El PET se fabrica a partir de dos materias primas derivadas del petróleo: etileno y paraxileno.
- Ácido tereftálico (TA): Se fabrica a partir del paraxileno.
- Monoetilén glicol (MEG): Es el reactivo limitante en la reacción de esterificación para la producción de poliéster, que se obtiene a partir del óxido de etileno.
- Tereftálato de dimetilo (DMT).

#### 3.1.5.2. ESTERIFICACIÓN

En términos químicos, el camino más simple para la obtención del PET es la reacción directa (esterificación) del ácido tereftálico (TA) con el etilenglicol (EG) formando un “monómero” (tereftalato bis-2-hidroxietil), el cual se somete a una policondensación para obtener un polímero de cadena larga que contiene cerca de 100 unidades repetidas [41, 42]. Uno de los problemas iniciales en el uso de TA era la pureza del ácido. El uso del TA aumentó a medida que las técnicas se encontraban disponibles para la producción de ácido tereftálico puro conocido como PTA.

### 3.1.5.3. TRANSESTERIFICACIÓN

La forma más común de síntesis del PET en la industria es la transesterificación; donde se utilizan los reactivos DMT y EG.

#### Produciendo los monómeros tereftalato de dimetilo (DTM) y etilenglicol (EG)

El p-xileno recuperado del crudo y producido mediante reacciones de conversión es justamente uno de los materiales de partida para la síntesis del PET. El otro compuesto necesario es el etileno que se recupera del petróleo crudo refinado.

El etileno, obtenido del craqueo térmico, se trata con oxígeno en presencia de un catalizador de plata para producir óxido de etileno, que reacciona después con el agua en presencia de un ácido para producir etilenglicol, uno de los monómeros necesarios. La reacción se muestra en la Figura 3.4.

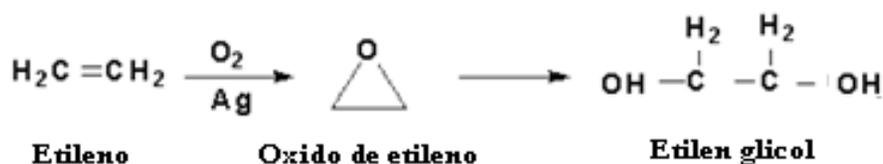


Figura 3.4: Reacción de síntesis del etilenglicol.

Las reacciones necesarias para convertir el p-xileno en el sustrato necesario son más complejas. Primero el p-xileno es oxidado para producir el ácido terftálico (TA), que es posteriormente esterificado a tereftalato de dimetilo (DMT). Esto puede lograrse mediante una secuencia de dos pasos en donde la oxidación es llevada a cabo por un catalizador de cobalto en presencia de metanol. Ambas reacciones se muestran en la Figura 3.5.

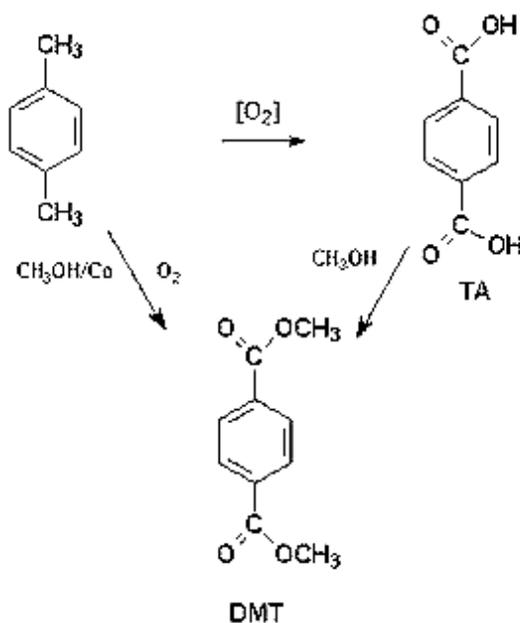


Figura 3.5: Reacciones para convertir el p-xileno en productos.

El DMT producido en el primer paso debe someterse a una destilación de cinco pasos para producir material puro suficiente para ser usado en las reacciones de polimerización.

La síntesis del PET implica un intercambio éster de un diéster y un diol. Esta es una reacción de transesterificación en el cual un éster se transforma en otro. La síntesis del PET por este método es la reacción de dimetil tereftalato con el etilenglicol. Ver Figura 3.6.

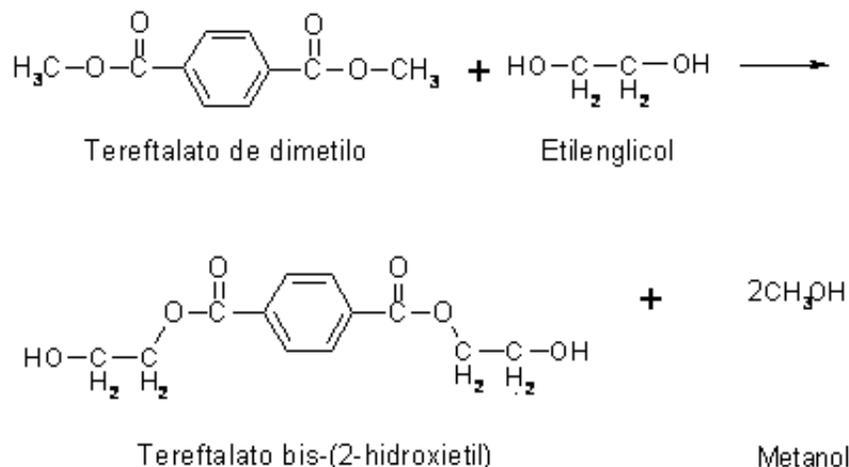


Figura 3.6: Reacción de síntesis del PET (reacción de transesterificación).

La síntesis original del PET fue desarrollada por Whinfield y Dikson.[31] Usaron una transesterificación del DMT y el glicol en una relación 1 : 2.4, destilando el metanol liberado en la mezcla reactiva a medida que tenía lugar la síntesis. Esta síntesis fue realizada a 200-290°C en presencia de  $\text{SbO}_3$  como catalizador.

La Figura 3.7 muestra el proceso para obtener los monómeros de tereftalato de dimetilo y etilenglicol del petróleo.

### Reacciones de transesterificación

Como se mencionó, en la transesterificación se necesitan dos reactivos el DMT y el EG (Figura 3.8). El DMT es un diéster y EG es un diol y cuando reaccionan dan como resultado una transesterificación.

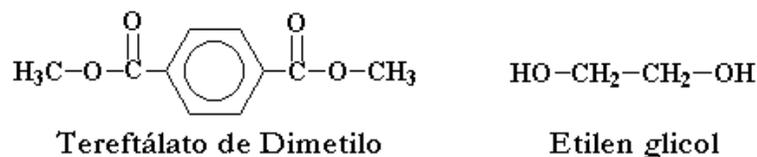
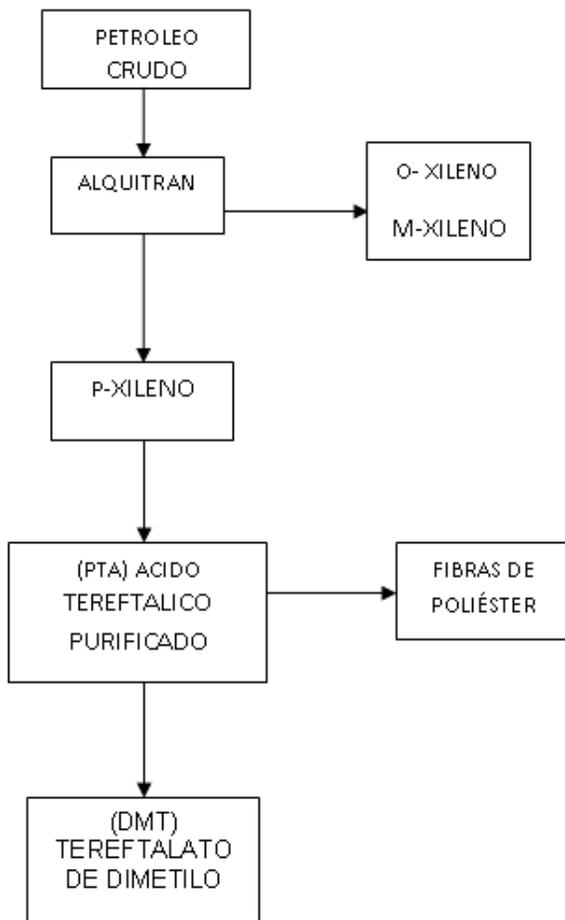


Figura 3.8: Tereftálato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG).

En la Figura 3.9 se presenta la reacción de los grupos metoxi del dimetil tereftalato y en el grupo hidroxietoxi del etilenglicol. Estos grupos van a canjear posiciones. El grupo hidroxietoxi va a terminar en el éster, donde había estado el grupo metoxi. Y el grupo metoxi se unirá a un hidrógeno, donde antes estaba el grupo hidroxietoxi.



**Tereftalato de dimetilo**



**Etilen Glicol**

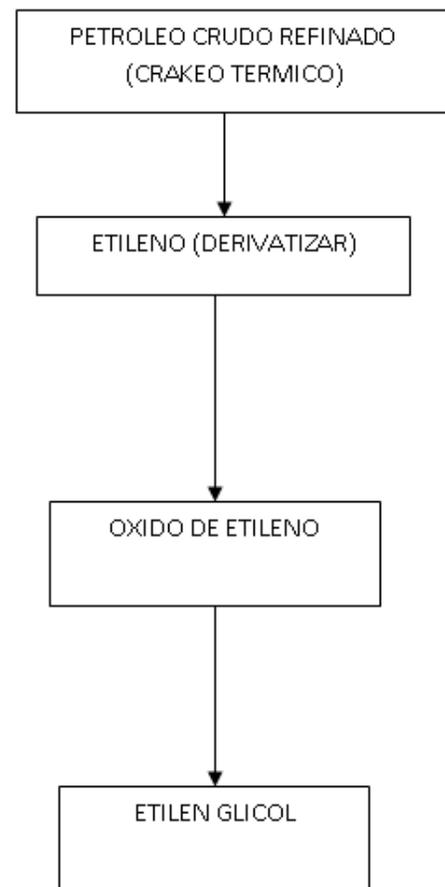


Figura 3.7: Síntesis de los monómeros DMT y EG a partir del petróleo

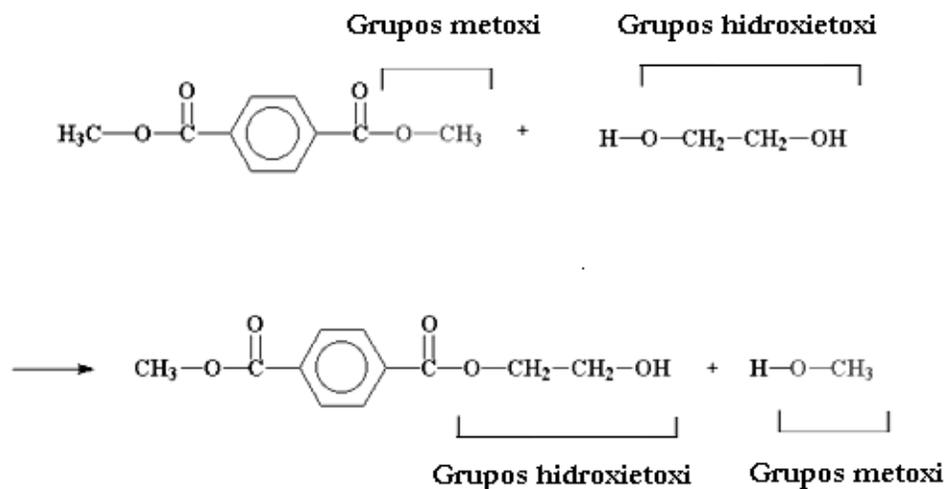


Figura 3.9: Reacción de transesterificación.

El oxígeno es mucho más electronegativo que el carbono, por lo tanto atrae hacia sí los electrones (Figura 3.10). Esto deja al carbono con una carga parcial positiva, lo cual significa que puede ser fácilmente atacado por un par de electrones. En nuestro caso el etilenglicol, los pares electrónicos no compartidos del oxígeno del alcohol reaccionarán como sigue:

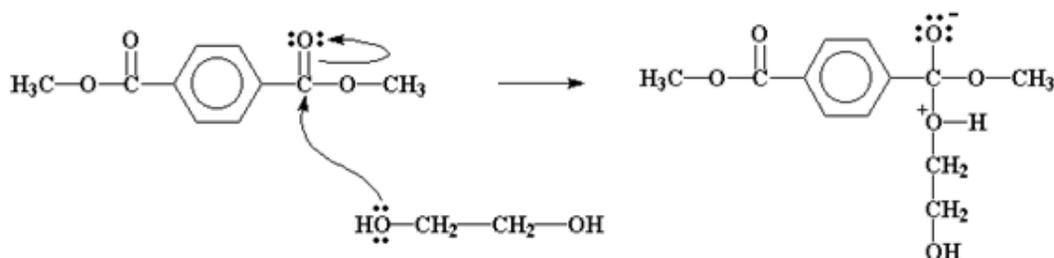


Figura 3.10: Mecanismo del inicio de la reacción de transesterificación.

Por lo tanto, un par de electrones del doble enlace carbono-oxígeno se desplaza hacia el oxígeno del carbonilo, creándole una carga negativa (Figura 3.11). Entre tanto, el oxígeno del alcohol adquiere una carga positiva. Este intermediario realiza un reordenamiento de electrones, mostrado con las flechas. El resultado final de todo este intercambio, es que el grupo hidroxietoxi del etilenglicol termina unido al éster y el grupo metoxi del éster es expulsado para formar una molécula de metanol.

Después se lleva la reacción a temperaturas altas para eliminar el metanol y obtener altas conversiones de producto.

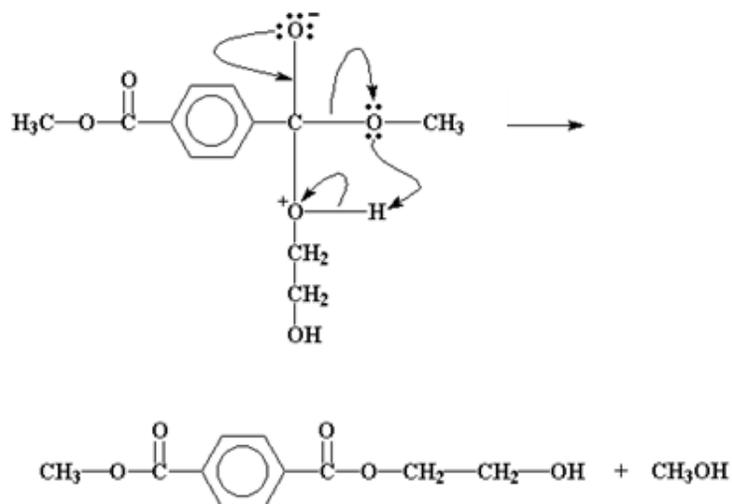


Figura 3.11: Reacción en un lado del tereftáto de dimetilo (transesterificación).

La misma reacción ocurrirá en el otro extremo del tereftalato, de modo que obtendremos tereftalato bis-(2-hidroxietil) (Figura 3.12).

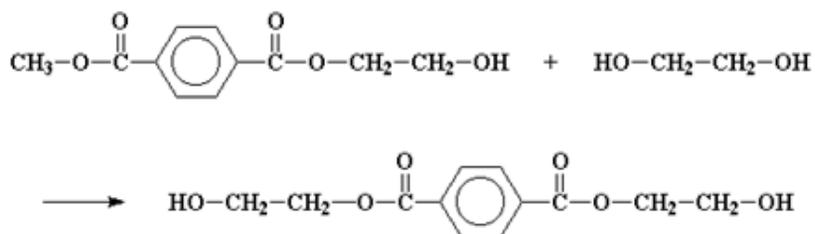


Figura 3.12: Obteniendo el tereftalato bis-(2-hidroxietil).

Una vez que se obtiene el tereftalato bis-(2-hidroxietil), éste sigue reaccionando, por medio de reacciones de transesterificación. Figura 3.13.

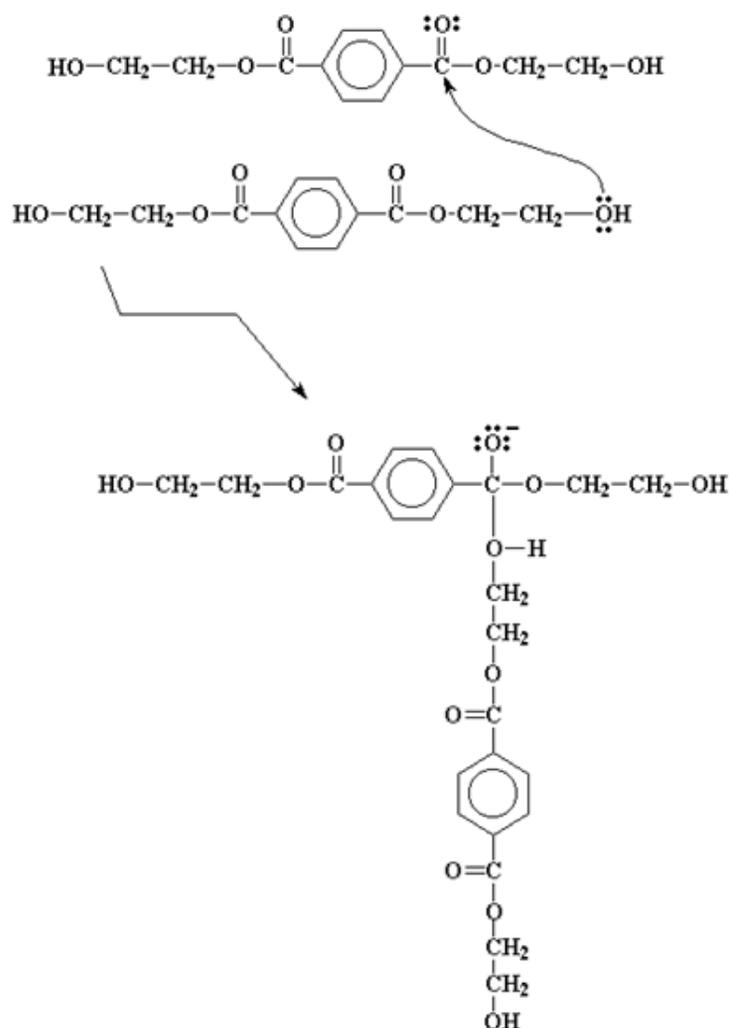


Figura 3.13: El monómero tereftalato bis-(2-hidroxietil) sigue reaccionando.

Este producto puede reaccionar nuevamente, tal como hizo el tereftalato bis-(2-hidroxietil), y como consecuencia la molécula se irá formando más grande hasta obtener un PET de alto peso molecular. Figura 3.14.

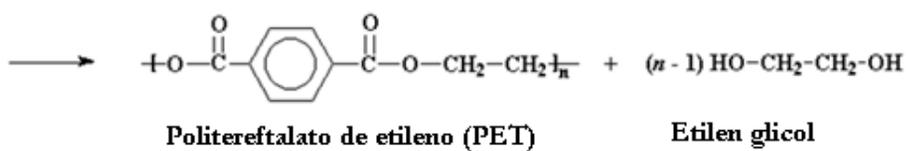


Figura 3.14: Productos finales del PET.



### 3.2. FUNCIONALIZACIÓN

La funcionalización de polímeros, es el injerto o modificación de grupos funcionales ya existentes en la cadena polimérica a través de reacciones químicas. En la mayoría de las veces, este proceso ocurre a través de reacciones de injerto, en donde se introduce el grupo funcional deseado. Para realizar modificaciones de grupos funcionales existentes, se hace reaccionar el polímero con alguna sustancia que pueda modificar el grupo funcional de una cadena polimérica [48].

El injerto puede ser llevado a cabo cuando el polímero está en estado fundido por medio de un extrusor, el cual sirve como reactor químico. El método es ampliamente utilizado en la industria y es denominado extrusión reactiva. En ésta, se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones:

- Reacciones de acoplamiento.
- Reacciones de entrecruzamiento.
- Reacciones de injerto.
- Reacciones de polimerización en masa o copolimerización.
- Reacciones de formación de copolímeros intercadena.
- Reacciones de funcionalización.

En las reacciones de entrecruzamiento y acoplamiento se hace reaccionar un solo polímero con algún tipo de agente: condensante, de acoplamiento o de entrecruzamiento, con el objeto de modificar el peso molecular o la viscosidad del fundido e inducir el injerto de grupos funcionales a la cadena polimérica y/o formación de ramificaciones o entrecruzamiento [49].

La estructura del polímero funcionalizado varía de acuerdo al grupo funcional a injertar y el polímero. En la Figura 3.15 se muestran ejemplos de estructuras posibles que puede presentar el polímero después de la funcionalización.

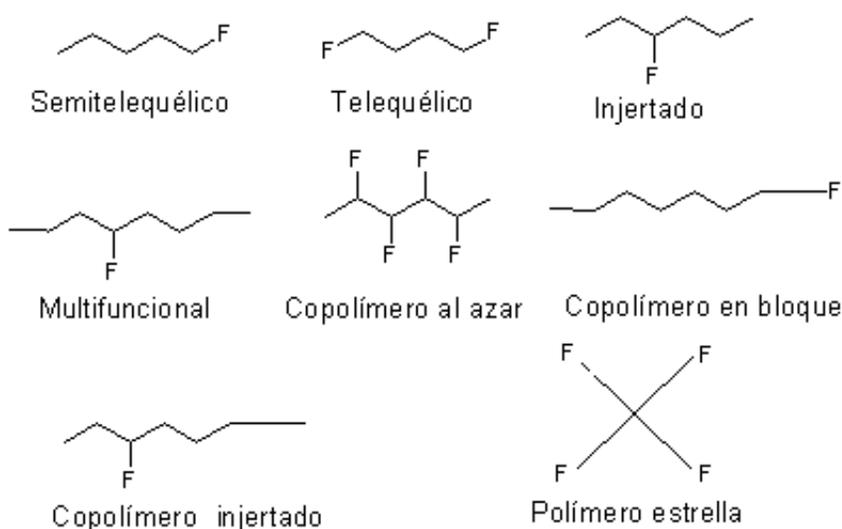


Figura 3.15: Estructura molecular de polímeros funcionalizados aniónicamente. “F” se refiere al grupo funcional injertado [50].



### 3.2.1. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO Y ENTRECruzADO

Estos tipos de reacciones ocupan diferentes reactivos que se clasifican según su función como siguen:

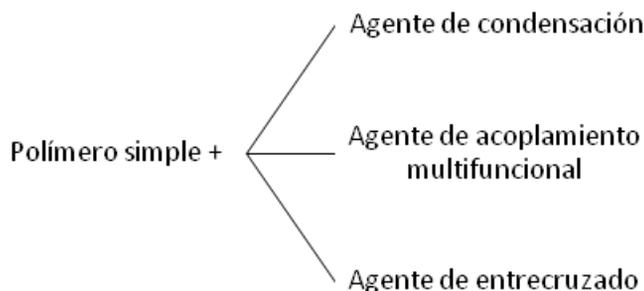


Figura 3.16: Tipos de agentes que se pueden utilizar en reacciones de acoplamiento [49].

Los tres tipos de agentes que se mencionan en la Figura 3.16 para la reacción de acoplamiento, se utilizan principalmente para aumentar el peso molecular por crecimiento de cadena (por extensión o ramificación) o para incrementar la viscosidad del fundido por medio del entrecruzamiento. Los polímeros más capaces para ser utilizados en este tipo de reacción contienen en su cadena polimérica grupos terminales o ramificaciones, con la capacidad de reaccionar con agentes de condensación, acoplamiento y entrecruzamiento. La diferencia entre los agentes de condensación con los agentes de acoplamiento, es que los agentes de condensación se usan para aumentar la longitud de la cadena del polímero y contienen dos grupos funcionales diferentes en los extremos finales, (Nylon, PET) [27].

Los agentes de condensación pueden ser mono o polifuncionales y se utilizan para aumentar el peso molecular del polímero. El agente sólo reacciona con uno de los dos tipos de grupos funcionales, formando un polímero de cadena polimérica más grande y un producto secundario de bajo peso molecular y volátil, así como agua. Cuando reaccionan los dos grupos funcionales, el agente de condensación trabaja como un grupo saliente que no se incorpora dentro de la cadena polimérica [30].

### 3.2.2. EL PERÓXIDO DE BENZOILO COMO INICIADOR PARA EL EXTENDEDOR DE CADENA

En el tipo de reacciones en los que se involucran un polímero y un peróxido es función de las concentraciones de ambos.

En la extrusión reactiva el iniciador es una parte muy importante de la mezcla que influye en el injerto y la conversión de la misma; ya que al agregar demasiado peróxido puede llegar a degradar demasiado al polímero. Los peróxidos por lo regular se volatilizan en la zona caliente del extrusor y por lo tanto disminuye su concentración, por eso hay que considerar este fenómeno para encontrar la mejor concentración de peróxido para el grado de injerto adecuado. La concentración y tipo de peróxido son importantes para un balance deseable entre la eficiencia del injerto y el grado de degradación. Además, la selección del iniciador debe considerar la vida media, la reactividad y especificidad hacia la poliolefina, la concentración y la solubilidad.

#### 3.2.2.1. MECANISMO PARA LA GENERACIÓN DE RADICALES

Los iniciadores más comúnmente usados son los peróxidos dialquil. El mecanismo de descomposición de los peróxidos dialquil está bien establecido e involucra el enlace inicial O-O para generar los correspondientes radicales alcoxi. [51]

El peróxido de benzoilo (BPO), Figura 3.17, presenta estas características y es el que se utilizó como iniciador de la reacción de injerto en este trabajo.

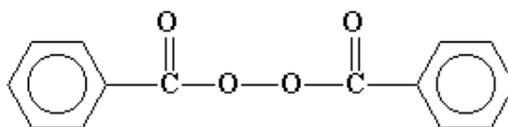


Figura 3.17: Peróxido de benzoilo.

El peróxido de benzoilo funciona como iniciador, porque posee la habilidad de escindir-se; cuando lo hace, el par de electrones del enlace que se rompen se separa y forma radicales libres, Figura 3.18.

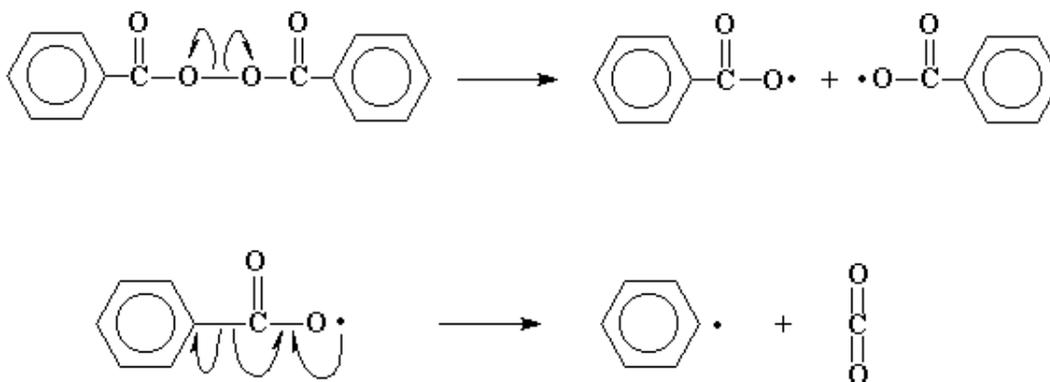


Figura 3.18: Ruptura de cadena del peróxido de benzoilo.

La estructura es muy inestable porque las moléculas de oxígeno son muy electronegativas y se repelen. Este radical libre hace que se quiera aparear con cualquier posible electrón, como por ejemplo el doble enlace carbono-carbono de un monómero vinílico como el etileno, este tiene un par electrónico susceptible de ser fácilmente atacado por un radical libre. Este nuevo par electrónico establece un nuevo enlace químico entre el fragmento del iniciador y uno de los carbonos de doble enlace de la molécula del monómero Figura 3.19.

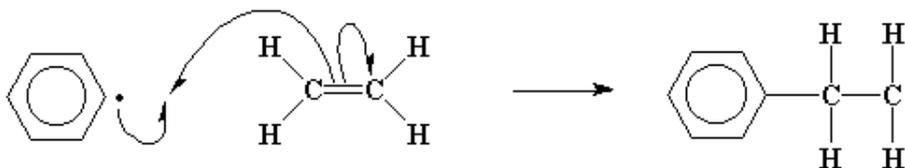


Figura 3.19: Doble enlace reaccionando con el peróxido de benzoilo.

Al atacar el peróxido a los dobles enlaces del polietileno se crean los radicales libres necesarios para el injerto de anhídrido maleico, los radicales libres son inestable y finalmente van a encontrar una forma de aparearse sin generar un nuevo radical (terminación de la reacción), es entonces cuando se empezará a detener la reacción.



### 3.2.3. INJERTO DE MAH

La literatura menciona que en las reacciones de injerto que se llevan a cabo por extrusión reactiva, se hace reaccionar el polímero fundido con un monómero, mezcla de monómeros a un compuesto químico (ácido, anhídrido, peróxido), con la finalidad de formar injertos de grupos funcionales en la cadena polimérica. Los iniciadores más comunes que se utilizan en las reacciones de injerto son los iniciadores de radicales libres [49].

En la reacción de injerto se puede presentar algunos problemas de operación, como la reacción de degradación, baja conversión de los reactivos y la baja velocidad de reacción, debido al tiempo de residencia no adecuado, diferencia de viscosidades entre los polímeros, elección de los reactivos, compatibilidad, entre otras.

El éxito de un experimento de injerto es comúnmente medido en términos del rendimiento de injerto (cantidad de injertos en la cadena).

#### 3.2.3.1. EL MONÓMERO MAH

La estructura de la molécula de anhídrido maleico se puede ver en la Figura 3.20.

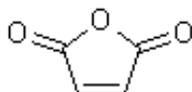


Figura 3.20: Molécula de anhídrido maleico (MAH).

Los factores necesarios a ser considerados en el diseño experimental incluyen la concentración del monómero (anhídrido maleico), la solubilidad del monómero en la poliolefina fundida, la volatilidad del monómero, el método de introducción del monómero, la reactividad del monómero hacia con el iniciador y polímero derivado de radicales, y la susceptibilidad del monómero a la homopolimerización.

La inherente susceptibilidad del monómero a experimentar homopolimerización bajo condiciones de procesamiento de fundido es un factor importante en determinar la cantidad de homopolímero formado como un biproducto durante la modificación del polímero y la longitud de la cadena injertada.

En la extrusión reactiva, el monómero puede ser adicionado con la poliolefinas (absorbida en los granulos). Puede ser sumado al polímero fundido directamente, absorbido después en el polímero, ser disuelto apropiadamente en un disolvente. El método de introducción dependerá en la solubilidad del monómero en la poliolefina fundida, la estabilidad y volatilidad del monómero.

El monómero actúa para atrapar radicales que experimentarían de otra manera la ruptura de cadena o entrecruzamiento. De esta manera usar una alta concentración de monómero puede resultar en una menor degradación de la poliolefina. Sin embargo, es frecuente encontrar que la dependencia de la eficiencia de injerto con la concentración del monómero pasa a través de un máximo. Si la concentración del monómero es alta, la separación de fases puede ocurrir resultando en una disminución de la eficiencia de injerto y un incremento o mayor probabilidad para la homopolimerización.

#### 3.2.3.2. CONDICIONES DE PROCESO EN EL INJERTO DE MAH

Los factores interdependientes a optimizar para maximizar la eficiencia de injerto, reducir al mínimo las reacciones indeseadas o secundarias, y controlar la naturaleza del producto injertado, [3] son:



- **Eficiencia de mezclado:** la eficiencia de mezclado del monómero(s) e iniciador con la poliolefina es de importancia crítica para el éxito de cualquier experimento. La eficiencia de mezclado determinará la concentración del reactivo y es una función del diseño del husillo, la temperatura de fundición, las propiedades reológicas de la poliolefina, la presión, y la solubilidad del monómero y el iniciador en la poliolefina.
- **Temperatura:** en un gran número de procesos la temperatura generalmente favorecerá la degradación de la poliolefina, reduce la vida media del iniciador, modifica la rapidez de reacción e influye en varios parámetros de solubilidad y reología.
- **Presión:** el uso de altas presiones puede facilitar el incremento de solubilidad del monómero y/o iniciador en el sustrato de poliolefina. Puede también inducir menos degradación por cortes de cadena. Los procesos en los cuales involucra sobre todo rompimiento de enlaces, por ejemplo, descomposición del iniciador, degradación por corte de cadena, tendencia a tener altos volúmenes de activación en los procesos en los cuales se involucra formación de enlaces (combinación radical-radical, propagación).
- **Tiempo de residencia:** determinado por el porcentaje de rendimiento, velocidad de husillo, diseño de husillo y longitud/diámetro (L/D) del extrusor.
- **Poliolefinas:** el tipo de poliolefinas (PP, LLDPE, LDPE, HDPE) su peso molecular y distribución del peso molecular (asociado a los parámetros reológicos) se necesitan para tomarse en cuenta cuando seleccionemos las condiciones de procesamiento.
- **Monómeros:** la principal variable es la concentración del monómero, la solubilidad del monómero en la poliolefina fundida, la volatilidad del monómero, la reactividad del monómero con el iniciador y el sustrato derivando en radicales y la susceptibilidad del monómero a la homopolimerización.
- **Iniciador:** variables involucradas con el son la vida media del iniciador y su concentración inicial, la solubilidad y coeficiente de partición del iniciador en la poliolefina y el monómero, la reactividad y rapidez de reacción del iniciador derivado en radicales, reacciones indeseadas y los bi-productos debidos a la naturaleza del iniciador, la volatilidad y toxicidad del iniciador.
- **Diseño del Husillo/Extrusor:** a menudo un extrusor reactivo tiene una construcción por módulos permitiendo muchos arreglos del husillo y secciones del barril. La selección y colocación de estos elementos en gran medida determina factores tales como la eficiencia de mezclado, el tiempo de residencia, la magnitud de calentamiento por corte, la presión y la eficiencia de volatilización.

### 3.2.3.3. REACCIONES SECUNDARIAS ACOMPAÑANDO EL INJERTO

Como se mencionó, el procesamiento de poliolefinas está a menudo acompañada por reacciones secundarias, estas incluyen:

- Entrecruzamiento por radical-inducido de la poliolefina.
- Ruptura de cadena por radical-inducido de la poliolefina.
- Degradación inducida por ruptura de la poliolefina.
- Homopolimerización del monómero (MAH).

La magnitud del entrecruzamiento y/o ruptura de cadena muestra una marcada dependencia en particular con el polímero y las condiciones del proceso.

Polietilenos (LDPE,LLDPE,HDPE) tienden a la ramificación o entrecruzamiento causado por una combinación radical-radical, como se muestra en la Figura 3.21 [52]. Este proceso es caracterizado por la formación de geles o productos parcialmente insolubles. Incremento en el torque durante el procesamiento o cambios en la viscosidad de fundido son a menudo mencionados como evidencia de entrecruzamiento. Sin embargo, el injerto del grupo funcional polar es probablemente el que incrementa la viscosidad del fundido aun si no hay entrecruzamiento o incremento del peso molecular. La viscosidad de fundido se espera alta por la modificación de poliolefinas como una consecuencia de la interacción específica entre los grupos polares introducidos.

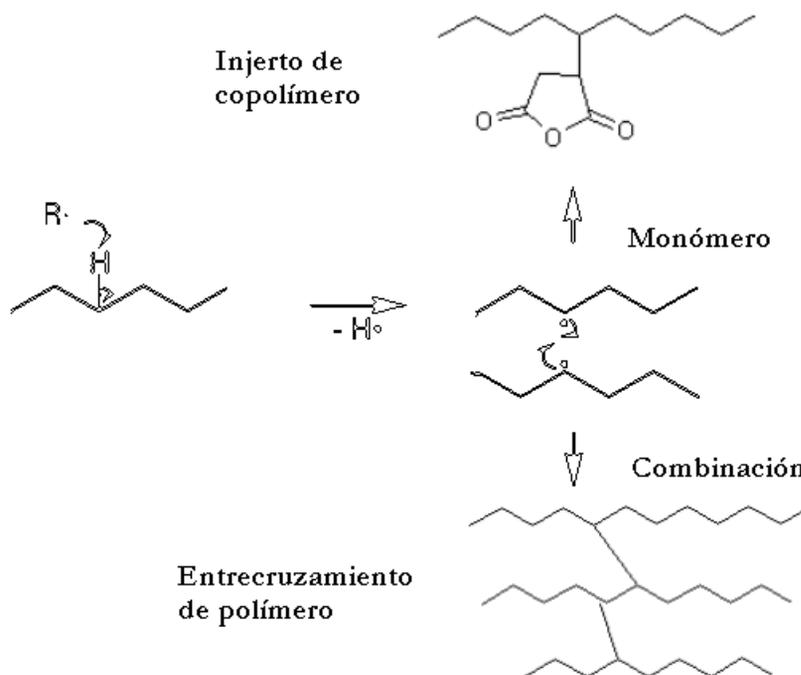


Figura 3.21: Injerto y entrecruzamiento del polímero.

El crear sitios de radical con el iniciador trae como consecuencia degradación del polímero Figura 3.22, el esfuerzo para lograr maximizar el grado de injerto por un simple incremento de la concentración del iniciador es probablemente contraproducente por el consiguiente incremento en la cantidad de reacciones secundarias. En contraste, otras estrategias, por ejemplo, mejorar la eficiencia de mezclado y como consecuencia controlar la concentración del monómero, pueden mejorar ambas, la eficiencia de injerto y minimizar la cantidad de degradación [3].

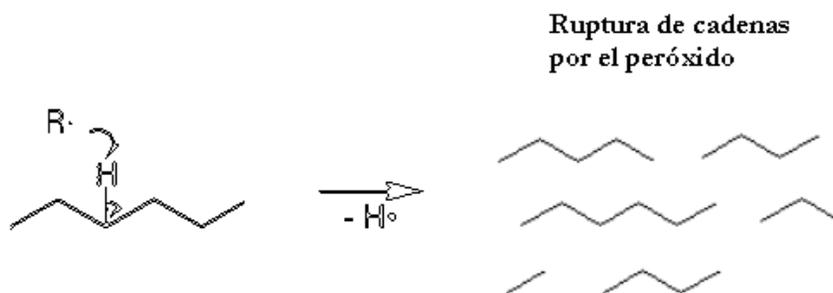


Figura 3.22: Ruptura de cadena debido al peróxido.

La presencia de reacciones colaterales durante el proceso de funcionalización, cuando se utiliza MAH como agente, ha sido reportada recientemente [53] mediante el uso de la espectroscopía RMN y FTIR, postulando que el producto principal, cuando se funcionaliza el PE con MAH, son oligómeros de MAH y anhídrido succínico injertados a la cadena polietilénica, así como la formación de cadenas entrecruzadas. Las siguientes figuras 3.23, 3.24 y 3.25 muestran los mecanismos de terminación propuestos para la funcionalización del PE con MAH [54].

La Figura 3.23 muestra una reacción de desproporción que se define como un compuesto que es simultáneamente oxidado y reducido, dando dos diferentes productos.

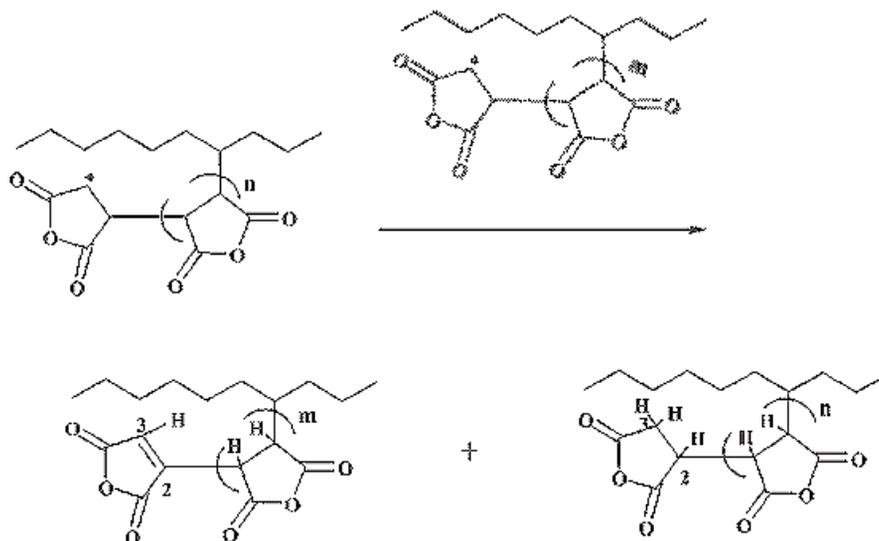


Figura 3.23: Reacción de desproporción en MAH.

La abstracción de hidrógeno se muestra en la Figura 3.24 y en ella se efectúa la polimerización del monómero, dando como resultado cadenas de anhídrido succínico unidas al polímero.

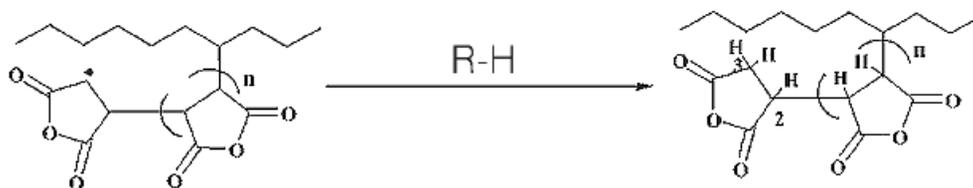


Figura 3.24: La abstracción de hidrógeno en MAH.

La combinación en esta reacción da como producto el entrecruzamiento del polímero por medio de un monómero Figura 3.25.

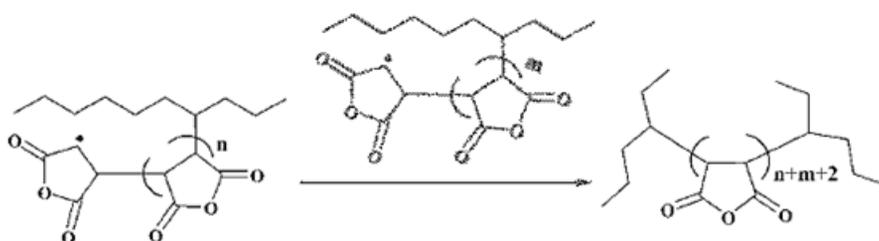


Figura 3.25: Entrecruzamiento del polímero por medio de MAH.

Una alta eficiencia de injerto y una baja incidencia de reacciones secundarias requiere que los sitios de radicales en la cadena principal sean eficientemente transformados a sitios injertados.

### 3.2.3.4. MECANISMO DE REACCIÓN DEL INJERTO DE ANHÍDRIDO MALEICO (MAH) EN POLIETILENO USANDO PERÓXIDO COMO INICIADOR

Las Figuras 3.26, 3.27, 3.28 y 3.29 representan esquemáticamente las reacciones que se llevan a cabo en el injerto de MAH.



Figura 3.26: Descomposición del peróxido.



Figura 3.27: Iniciación

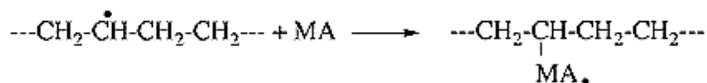


Figura 3.28: Propagación.

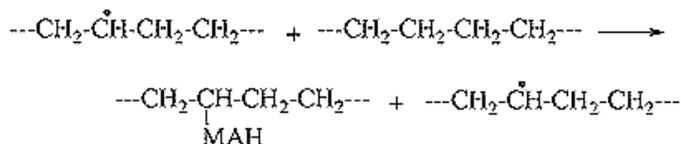
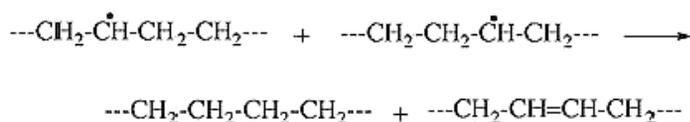
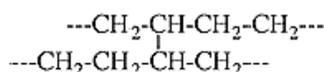


Figura 3.29: Transferencia de cadena.

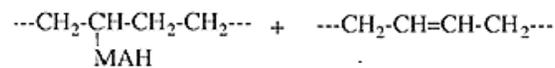
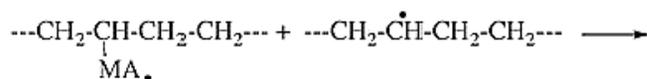
Las reacciones esquemáticas de la Figura 3.30 muestran las reacciones secundarias y de terminación del injerto de MAH.



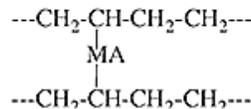
**Desproporción**



**Polímero entrecruzado**



**Desproporción**



**Polímero entrecruzado**

Figura 3.30: Terminación.

Las reacciones de injerto se realizan generando sitios activos (radicales) en las cadenas de polietileno y así permitiendo que estos sirvan para injertar el monómero deseado. Este método es ampliamente utilizado debido a que no sólo es una forma simple de funcionalizar el polietileno a gran escala, sino que también se obtienen niveles de injerto suficientemente altos sin los inconvenientes de la copolimerización directa. Mediante este tipo de reacción el monómero injertado queda unido por un enlace covalente a la poliolefina como una cadena lateral [55].



### 3.3. EXTRUSIÓN

Es un proceso continuo en el que la resina es fundida por la acción de la temperatura y la fricción; es forzada a pasar por un dado que le proporciona una forma definida y que se enfría finalmente para evitar deformaciones permanentes.

#### 3.3.1. VENTAJAS Y RESTRICCIONES

Presenta una alta productividad y es el proceso más importante para la obtención de formas plásticas en grandes volúmenes de producción. Su operación es de las más sencillas, ya que una vez establecidas las condiciones de operación, la producción continúa sin problemas siempre y cuando no exista un disturbio mayor. El costo de la maquinaria de extrusión es moderado, en comparación con otros procesos como la inyección, soplado o calandreo, y con una buena flexibilidad para cambios de productos sin necesidad de hacer inversiones mayores.

La restricción principal es que los productos obtenidos por extrusión, deben tener una sección transversal constante en cualquier punto de su longitud (tubo, lámina) o periódica (tubería corrugada); quedan excluidos todos aquellos con formas irregulares o no uniformes. La mayor parte de los productos obtenidos en una línea de extrusión, requieren de procesos posteriores con el fin de habilitar adecuadamente el artículo, como en el caso del sellado y cortado.

#### 3.3.2. EXTRUSOR DOBLE HUSILLO

El extrusor doble husillo tiene varias ventajas como proporcionar un empuje mucho mayor que el de un sólo husillo, esfuerzos cortantes relativamente altos y mezclado intensivo. Para algunos materiales este proceso es demasiado agresivo, por lo cual resulta inadecuado; el extrusor mono husillo tienen la ventaja sobre los extrusores doble husillo de tener un bajo costo. Los extrusores doble husillo son bien conocidos por su alta capacidad de mezclado y son usados principalmente en compuestos y procesos reactivos de polímeros. Este tipo de extrusores han tenido una importancia creciente en los últimos años en el área de la formación de plásticos en forma reactiva debido a su capacidad superior de mezclado y su mejor control de la distribución del tiempo de residencia.

##### 3.3.2.1. CLASIFICACIÓN DE ACUERDO A LA DIRECCIÓN DE ROTACIÓN DE LOS HUSILLOS

Cuando el husillo de un extrusor doble husillo gira en la misma dirección del extrusor es considerado como un corrotante, y en sentido contrario como contrarrotante. Los extrusores doble husillo corrotantes tienen una ventaja sobre los contrarrotantes de una mejor capacidad de mezclar aditivos o reactivos de un pequeño tamaño de partícula con PET [56] Figura 3.31.

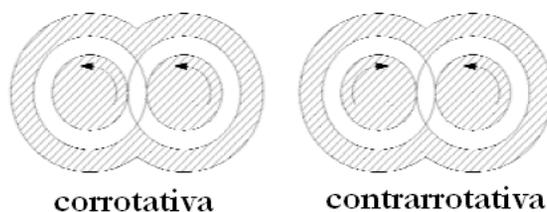


Figura 3.31: Tipo de rotación de los husillos.

### 3.3.2.2. CLASIFICACIÓN DE ACUERDO AL CONTACTO ENTRE LOS HUSILLOS

Los extrusores doble husillo pueden ser separados, tangenciales y conjugados (inter dentados); de aquí se dividen en: conjugados, parcialmente o conjugados totalmente ver Figura 3.32.

Los extrusores de doble husillo que engranan y son completamente conjugados presentan grandes ventajas debido a que al girar no se queda ningún residuo en los canales del husillo, esto hace que se produzca un mezclado transversal mejorado que es muy importante porque el tiempo de residencia no es afectado por acumulaciones indeseadas dentro del extrusor.

Los extrusores de doble husillo, contrarrotantes, engranados y totalmente conjugados hacen que cada canal esté esencialmente sellado y separado de sus canales adyacentes, formando secciones en forma de "C", también pueden generar altas presiones a bajas velocidades del husillo, que puede presentar beneficios especialmente en productos muy sensibles al calor o que tienen que forzarse por orificios muy pequeños [57].

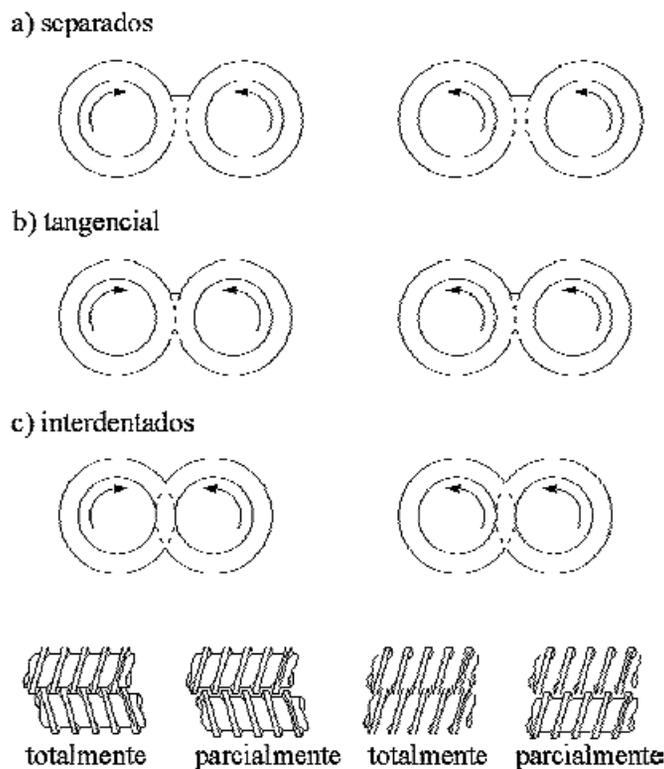


Figura 3.32: Clasificación de los tornillos de acuerdo al contacto

## 3.4. INYECCIÓN

### 3.4.1. EL PRINCIPIO DEL MOLDEO

El principio en el que se basa el moldeo por inyección consiste en introducir el plástico granulado dentro de un cilindro, donde se calienta. En el interior del cilindro hay un tornillo sinfín que actúa como un pistón. Cuando el plástico se reblandece lo suficiente, el tornillo sinfín lo inyecta a alta presión en el interior de un molde para darle forma. El molde y el plástico inyectado se enfrían mediante unos canales interiores por los que circula agua.



En una máquina de inyección, el material plástico de forma granulada, que se encuentra en las tolvas, pasa al cilindro de la máquina mediante el movimiento rotacional del husillo que a su vez transporta el material hasta la parte delantera del mismo; durante el paso del material a través del cañón éste se comprime y plastifica, ya que el cañón está provisto de un sistema de calentamiento (de resistencias eléctricas). El moldeo por inyección es una de las tecnologías de procesamiento de plásticos más famosa, ya que representa un modo relativamente simple de fabricar componentes con formas geométricas de alta complejidad, Figura 3.34.

Una máquina de moldeo por inyección tiene dos secciones principales:

- La unidad de inyección
- La unidad de cierre, o prensa, que aloja al molde

#### 3.4.1.1. UNIDAD DE INYECCIÓN

La función principal de la unidad de inyección es la de fundir, mezclar e inyectar el polímero. El proceso de fusión involucra un incremento en el calor del polímero, que resulta del aumento de temperatura y de la fricción entre el barril y el husillo. La fricción y esfuerzos cortantes son básicos para una fusión eficiente, dado que los polímeros no son buenos conductores de calor. Un incremento en temperatura disminuye la viscosidad del polímero fundido; lo mismo sucede al incrementar la velocidad de corte. Por ello, ambos parámetros deben ser ajustados durante el proceso

La unidad de inyección es en origen una máquina de extrusión con un solo husillo, teniendo en el barril calentadores y sensores para mantener una temperatura programada constante. La profundidad entre el canal y el husillo disminuye gradualmente desde la zona de alimentación hasta la zona de dosificación. De esta manera, la presión en el barril aumenta gradualmente. A diferencia de un extrusor sencillo de un solo tornillo, el tornillo de una máquina de moldeo por inyección tiene un movimiento de vaivén para efectuar la inyección. Además, hay una boquilla que conecta esta unidad con el molde y una válvula que está cerrada mientras se inyecta material para evitar el flujo de retroceso del mismo después de pasar el hilo del tornillo, y está abierta cuando gira el tornillo para permitir la acumulación de la nueva carga. En la Figura 3.33 se muestran estas posiciones [58].

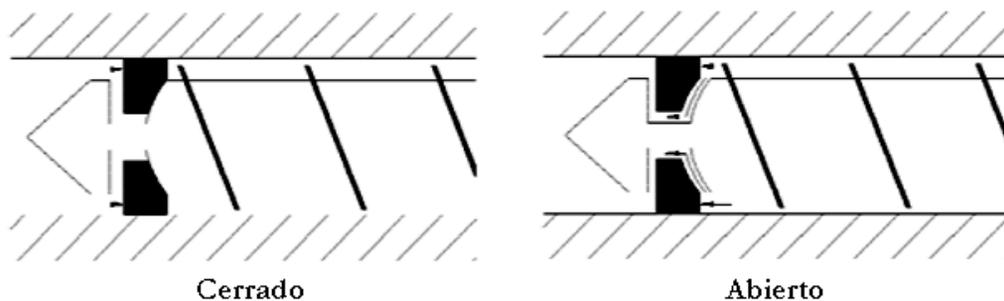


Figura 3.33: Válvulas de retroceso

#### 3.4.1.2. UNIDAD DE CIERRE

Es una prensa hidráulica o mecánica, con una fuerza de cierre bastante grande que contrarresta la fuerza ejercida por el polímero fundido al ser inyectado en el molde.

Si la fuerza de cierre es insuficiente, el material escapará por la unión del molde, causando así que la pieza final tenga defectos de rebabas. Parte de la unidad de cierre es el molde.



## Molde

Es el espacio donde se genera la pieza. Para producir un producto diferente, simplemente se cambia el molde, el molde es una pieza intercambiable que se atornilla en la unidad de cierre.

Las partes del molde son:

1. **La cavidad o impresión:** en la cual se moldea el producto. Un molde puede contener una cavidad simple o varias.
2. **Los canales:** a lo largo de los cuales fluye el material fundido al inyectarse. Estos son el canal de alimentación, que es el conducto que sale de la boquilla, y los “bebederos”, que van del canal de alimentación a las cavidades individuales. El bebedero se hace más estrecho y tiene una compuerta a la entrada de la cavidad.
3. **Los canales de enfriamiento:** a través de los cuales se bombea el agua de enfriamiento para eliminar el calor del material fundido. El tamaño y localización de éstos es muy especial para que haya enfriamiento uniforme de las piezas moldeadas.
4. **Las barras expulsoras:** los cuales sacan la pieza moldeada de la cavidad. Funcionan automáticamente al abrir el molde.

### 3.4.1.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El proceso se esquematiza en al Figura 3.34.

1. El material se coloca en la tolva listo para ser moldeado (seco pigmentado, mezclado, etc., según sea el caso).
2. El molde se cierra en varias etapas.
  - a) A alta velocidad y baja presión hasta antes de que se toquen las platinas del molde.
  - b) A baja velocidad y baja presión hasta que las platinas hacen contacto total.
  - c) A alta presión para generar la fuerza necesaria para evitar que el molde se abra durante la inyección.
3. El material es plastificado (fundido) por la acción de las bandas calefactoras y por el calor debido a la fricción que genera la rotación del husillo.
4. El husillo sigue girando hasta que se determina la cantidad de material que ha de ser alimentado a la punta del cilindro. Para evitar que el material plastificado que se encuentra en la punta del cilindro empuje al husillo hacia atrás, se le aplica a éste una presión en sentido contrario (contrapresión).
5. Al finalizar la dosificación, el husillo retrocede ligeramente para evitar que el material fluya hacia fuera de la boquilla antes de ser inyectado dentro del molde, a esto se le llama descompresión.
6. Por medio de un sistema hidráulico se empuja al husillo para que actúe como un pistón, inyectando el material dentro de las cavidades del molde a determinada velocidad y presión de inyección. Terminada la inyección se ejerce una presión sobre el material por medio del husillo (de sostenimiento) que generalmente es menor a la presión de inyección y sirve para contrarrestar las contracciones del material debidas a la solidificación.
7. Poco a poco el material solidifica y por lo tanto la presión de sostenimiento ya no tiene ningún efecto por lo que se elimina.

8. El calor que desprende la pieza se transmite al molde y a su vez es disipado por agua, que corre a través de los canales de enfriamiento del molde. Una vez que ha transcurrido el tiempo de enfriamiento ajustado en la máquina, el molde se abre.
9. Un mecanismo de expulsión (neumático o hidráulico) saca el producto del molde y la máquina puede iniciar el siguiente ciclo.

#### 3.4.1.4. TEMPERATURA DE PROCESO

Para inyectar un polímero, específicamente un termoplástico, es necesario conocer su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperatura de fusión.

#### 3.4.1.5. PRESIÓN DE INYECCIÓN

La alta presión que se necesita para inyectar se debe a la alta viscosidad de los polímeros fundidos. Esta se aplica por medio del tornillo, que para esta función gira, mediante un sistema que empuja al tornillo como si fuera un émbolo. Para generar esta presión se necesita un sistema hidráulico.

El diámetro del cilindro hidráulico es de 10 a 15 veces el del tornillo, el cual eleva la presión hasta para inyectar el material fundido viscoso. [58]

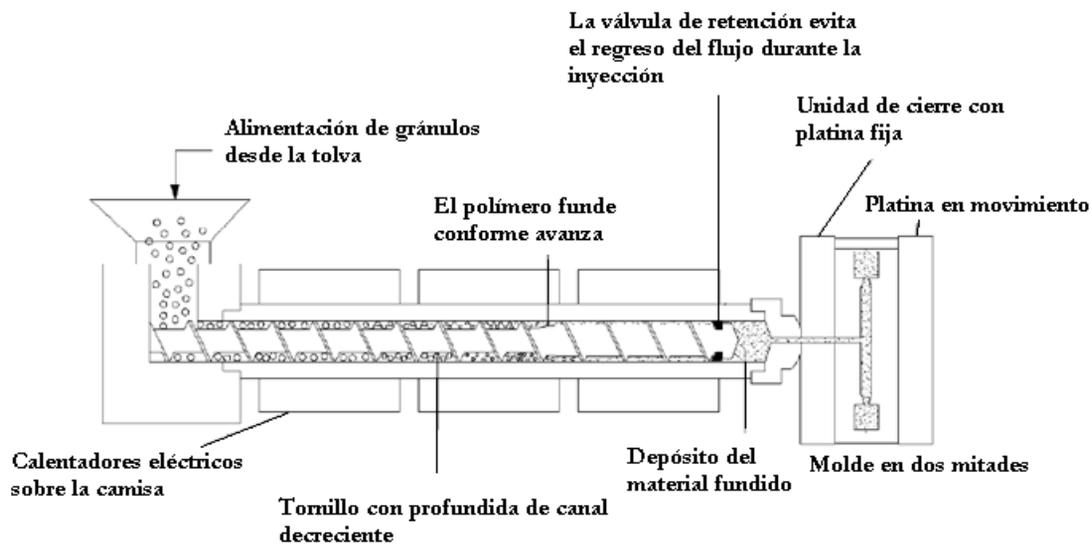


Figura 3.34: Proceso de inyección.

## 3.5. CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

### 3.5.1. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS POLÍMEROS

Cuando se compara la estructura de los polímeros con cualquier otro material se encuentra que el vidrio o los metales presentan una estructura más compacta, esto en consecuencia provoca que presenten mayor resistencia mecánica, pero también se convierten en materiales frágiles y difíciles de moldear. La diferencia radica en que los plásticos presentan una estructura molecular, mientras que los metales y el vidrio presentan



una estructura atómica. Por esta razón los polímeros presentan una resistencia mecánica relativamente menor, un módulo de elasticidad menor y dependencia de las propiedades mecánicas con respecto al tiempo.

Sin embargo, las propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros plásticos, así como mediante variantes en los procesos de transformación. De esta forma y mediante la aplicación de nuevas tecnologías se incrementan sus propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión o al impacto.

Se han desarrollado numerosos ensayos normalizados para poder caracterizar a los polímeros según sus propiedades, con el fin de llevar a cabo un buen control de calidad. La mayoría de los ensayos físicos requieren medidas no destructivas, o bien, que no den como resultado el cambio químico del material.

Uno de los ensayos mecánicos que suministra más información es la determinación de la curva esfuerzo-deformación. El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación, en la parte proporcional de la curva, se denomina Módulo de Young, también se llama Módulo de elasticidad o Módulo de tensión. Valores elevados de Módulo de Young indican que el material es rígido y resistente al alargamiento. El comportamiento esfuerzo-deformación de un material depende de las condiciones del ensayo y del estado físico del material, también si la prueba se realiza por encima o por debajo de la  $T_g$  del material.

### 3.5.1.1. RESISTENCIA A LA TENSIÓN Y DEFORMACIÓN MODULO ASTM D638

Para comprender el rendimiento de un material es fundamental conocer la forma en que responderá a cualquier tensión. Si se conoce el grado de deformación generado por una determinada carga (tensión), el diseñador puede comenzar a predecir la respuesta de la aplicación en condiciones de trabajo, ver Figura 3.35.

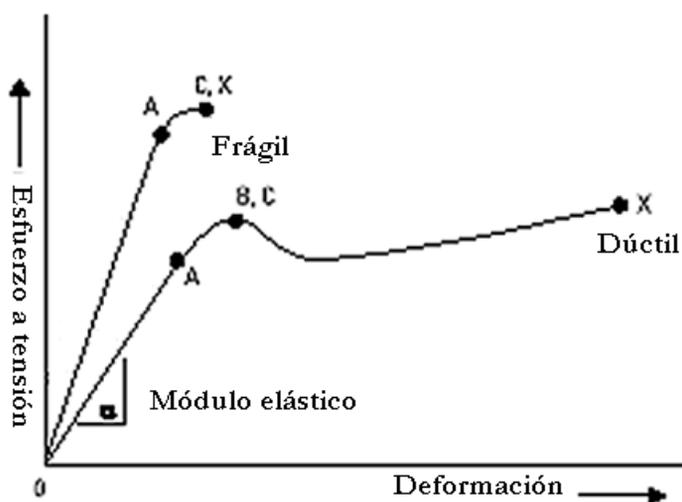


Figura 3.35: Diagrama de tensión-deformación.

Donde:

A: límite proporcional

B: límite de deformación

C: resistencia definitiva

X: ruptura

O a A: comportamiento elástico

Después de A: comportamiento plástico

En la Figura 3.36 se muestra curvas típicas de tensión-deformación para varios tipos de polímeros.

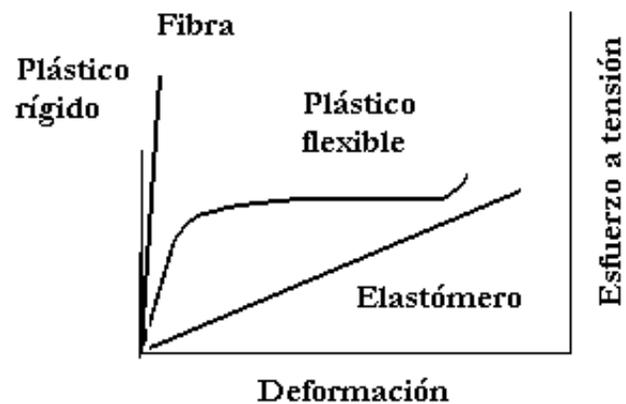


Figura 3.36: Tensión-deformación para varios tipos de polímeros.

La siguiente lista muestra algunos ejemplos de polímeros para cada tipo de curva de la Figura 3.36:

- Plásticos rígidos: poliestireno, poli(metil metacrilato) o los policarbonatos.
- Plásticos flexibles: polietileno y polipropileno.
- Fibras: Kevlar<sup>TM</sup>, fibra de carbono y nylon.
- Elastómeros: poliisopreno, polibutadieno y poliisobutileno

En la Figura 3.37 se muestran las curvas esfuerzo a tensión-deformación para distintos tipos de polímeros relacionado a sus temperaturas de fusión y de transición vítrea.

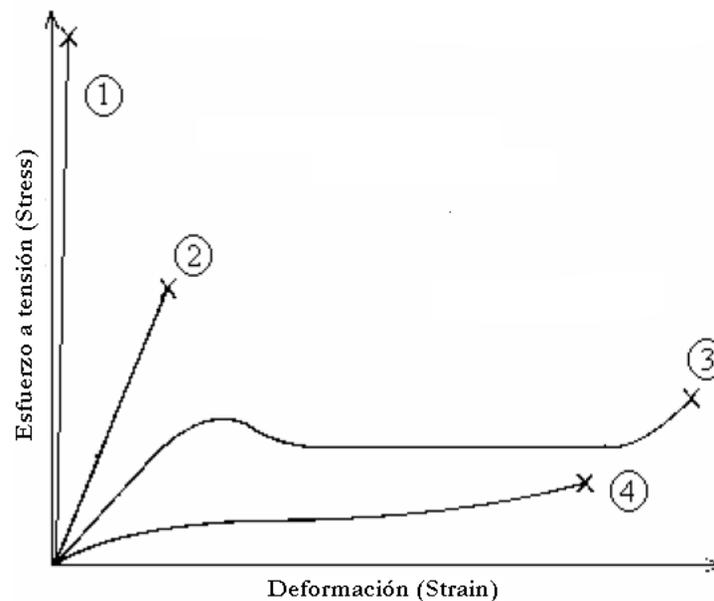


Figura 3.37: Esfuerzo-deformación para distintos tipos de polímeros relacionado a sus temperaturas de fusión y de transición vítrea.

1. Polímero muy cristalino con fractura muy frágil por debajo de su  $T_g$ , no sufre deformación plástica.  $T < T_g < T_m$

2. Polímero vítreo: fractura frágil sin deformación permanente, toda la deformación sufrida antes de la fractura se recupera de forma elástica.  $T \ll T_g$ , no existe  $T_m$ .
3. Polímero semicristalino: sufre fractura dúctil porque existe una deformación plástica debido a la coexistencia de las fases cristalina y amorfa.  $T_g < T < T_m$ .
4. Elastómero: No tiene resistencia mecánica.

Las unidades de la tensión y la deformación son:

TENSIÓN	carga/unidad de sección transversal original	MPa (psi)
DEFORMACIÓN	(alargamiento/longitud original)x 100 %	%

### 3.5.1.2. RESISTENCIA AL IMPACTO (IMPACTO IZOD RANURADO) ASTM D256-97

En las pruebas normales, como las de tensión y las de flexión, el material absorbe la energía lentamente. En cambio, en circunstancias reales es común que los materiales absorban rápidamente las fuerzas aplicadas: objetos que caen, golpes, colisiones, etc. La finalidad de las pruebas de impacto es simular estas condiciones. Los métodos Izod sirven para investigar el comportamiento de muestras bajo tensiones de impacto especificadas y para estimar la fragilidad o la dureza de las muestras. No deben usarse como fuentes de datos para cálculos de diseño de componentes. Para obtener información acerca del comportamiento típico de un material se pueden probar distintos tipos de muestras preparadas en condiciones diferentes, con radios de entalladura y temperaturas de prueba variables.

La prueba se realiza en una máquina de impacto de péndulo, la cual se muestra en la Figura 3.38.

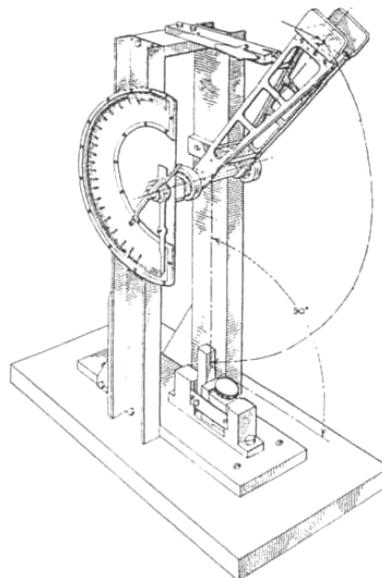


Figura 3.38: Máquina para realizar las pruebas de impacto Izod D256.

La muestra se sujeta en una prensa de banco; el martillo del péndulo (con un borde de percusión de acero templado de un radio especificado) se suelta desde una altura prefijada, lo cual hace que la muestra se cizalle debido a la carga repentina. La energía residual del martillo del péndulo impulsa éste hacia arriba: la diferencia entre la altura de lanzamiento y la altura de retorno representa la energía requerida para romper la barra de prueba.

La prueba puede hacerse a temperatura ambiente o bien a una temperatura inferior para probar la fragilización por efecto del frío. El tipo y las dimensiones de las entalladuras de las barras de prueba pueden variar.



### 3.5.2. ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico engloba al conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química sufren cambios: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, sinterización, etc. Estas transformaciones se pueden medir estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

Así, bajo la denominación de análisis térmico se agrupa una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra es sometida a un programa de temperatura controlado. El programa de temperatura puede ser calentar o enfriar a una determinada velocidad, o mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas.

Los polímeros son materiales que presentan importante actividad térmica. Por ejemplo, cuando se calienta una muestra de un polímero parcialmente cristalino observamos que presenta varios eventos térmicos. Primero, a bajas temperaturas un elastómero pasa de sólido amorfo a un estado líquido viscoelástico, este evento determina lo que conocemos como temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . Si se continúa el calentamiento se presenta una liberación de calor importante cuando la muestra cristaliza denominada temperatura de cristalización,  $T_c$ . A mayor temperatura se presenta una absorción de calor, que se emplea para fundir al polímero, denominada temperatura de fusión,  $T_m$ . Si el proceso continua a mayores temperaturas puede darse reacciones que modifican la estructura química, como pueden ser de reticulación o reacciones en presencia de oxígeno. Finalmente, se presenta una fuerte absorción de calor cuando el polímero se degrada, presentando una banda ancha en el termograma.

En los últimos años el análisis térmico ha evolucionado y por medio de él se pueden detectar transiciones de fase, calcular propiedades termodinámicas, capacidades caloríficas, degradación térmica, etc. El análisis térmico se puede definir como la técnica que nos permite medir cambios en las propiedades físicas y químicas de los sistemas como una función dinámica de la temperatura. Así, cualquier propiedad del material que cambie cuando es sometido a un programa de calentamiento puede emplearse para aun estudio térmico.

Las técnicas que más se han desarrollado, debido a sus posibilidades experimentales, así como a la valiosa información que nos proporciona son las que toman como variable a: la masa (termogavimetría (TGA)), la temperatura (Análisis Térmico Diferencial (DTA)), la entalpia (Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)) y el volumen (Análisis termomecánico (TMA) y Análisis Dinámico - Mecánico (DMA) [60].

#### 3.5.2.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) por sus siglas en inglés; puede ser de flujo de calor o de potencia compensada. En el primer caso, se mide la variación en el flujo de calor entre la muestra y la referencia cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En el segundo caso se mide la potencia que hay que aportar o retirar del sistema para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. DSC es una técnica cuantitativa que permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y del calor involucrado en el proceso.

Aplicaciones de la Calorimetría Diferencial de Barrido [61]:

- Estudio de transiciones de primer orden: fusión, solidificación, cristalización, etc.
- Estudio de polimorfismos.
- Identificación de polímeros.

- Estudios de polímeros: curado, transiciones vítreas, fusión, grado de cristalinidad.
- Estudios de oxidaciones.
- Determinación de purezas.
- Determinaciones de  $C_p$ .
- Estudios cinéticos.

La usamos para analizar lo que llamamos las transiciones térmicas de un polímero y son cambios que tienen lugar en un polímero cuando se calientan. La fusión de un polímero cristalino es un ejemplo. La transición vítrea es también una transición térmica. A continuación se muestra en la Figura 3.39 un esquema del aparato para realizar DSC.

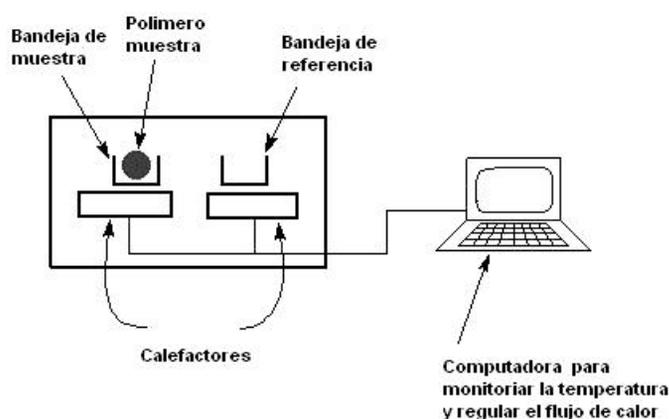


Figura 3.39: Esquema del aparato de DSC.

En esta técnica, la muestra y la referencia se mantiene siempre a la misma temperatura aplicando la cantidad de energía necesaria para que esto ocurra, al mismo tiempo que el sistema se somete a un calentamiento controlado. Se registrará el flujo de calor  $dH/dt$  (mcal/seg) como función de la temperatura. Si medimos el área bajo la curva en un termograma de DSC, se puede calcular el cambio de la entalpía que acompaña al evento térmico correspondiente, Figura 3.40 se muestra las variables en una gráfica de DSC [62].

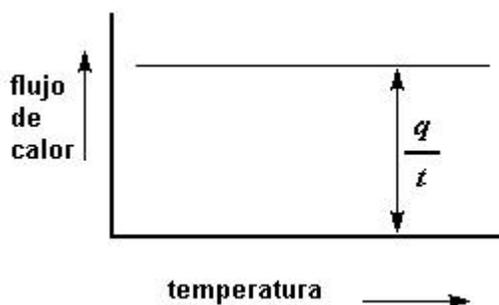


Figura 3.40: Gráfica del DSC flujo de calor-temperatura.

Por medio de un DSC se puede deducir la capacidad calorífica ( $C_p$ ), temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y proporción de cristalinidad.



En la  $T_g$  se eleva la temperatura de un polímero y en la gráfica se mostrará un salto; esto quiere decir que ahora se tiene un mayor flujo de calor. También significa que se ha obtenido un incremento en la capacidad calorífica de nuestro polímero. Esto sucede porque el polímero ha sufrido la transición vítrea; y los polímeros poseen una mayor capacidad calorífica por encima de la temperatura de transición vítrea que por debajo. Debido a este cambio de capacidad calorífica que ocurre en la transición vítrea, podemos emplear la DSC para medir esta propiedad. Se puede apreciar que el cambio no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a través de un rango de temperaturas.

Por encima de la transición vítrea los polímeros poseen una gran movilidad. Se contornean, nunca permanecen en una misma posición durante mucho tiempo. Cuando alcanzan la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, que llamamos cristales. Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor. Y cuando este calor se pierde, el pequeño calefactor controlado por computadora que está bajo el platillo de la muestra, trabaja menos. Esta caída en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva de flujo de calor versus temperatura. Esta depresión dice muchas cosas. La temperatura en el punto más bajo de la misma, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, o  $T_c$ . También se puede medir el área de la depresión, lo cual dará la energía latente de cristalización del polímero. Pero, lo que es más importante aún, esta depresión dice que el polímero de hecho es capaz de cristalizar. Si se analiza un polímero 100 % amorfo, como el poliestireno atáctico, no se obtendría ninguna depresión, ya que estos materiales no cristalizan.

Además, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, se dice que la cristalización es una transición exotérmica. [33]

En la temperatura de fusión se sigue calentando el polímero más allá de su  $T_c$ , finalmente se llega a otra transición térmica que se denomina fusión. Cuando se alcanza la temperatura de fusión del polímero, o  $T_m$ , los cristales poliméricos comenzarán a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente. Existe un calor latente de fusión, como así también un calor latente de cristalización. Cuando los cristales poliméricos funden, deben absorber calor para poder hacerlo. Cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido todos los cristales. De manera, que el pequeño calefactor que está debajo del platillo de la muestra, deberá suministrar una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales y para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un gran pico en nuestra curva de DSC; Se puede medir el calor latente de fusión midiendo el área de este pico. Y obviamente, consideramos la temperatura en la parte superior del pico como la temperatura de fusión del polímero,  $T_m$ . Puesto que hemos tenido que suministrar energía para que el polímero funda, se dice que la fusión es una transición endotérmica. En la Figura 3.41 se representa un termograma.

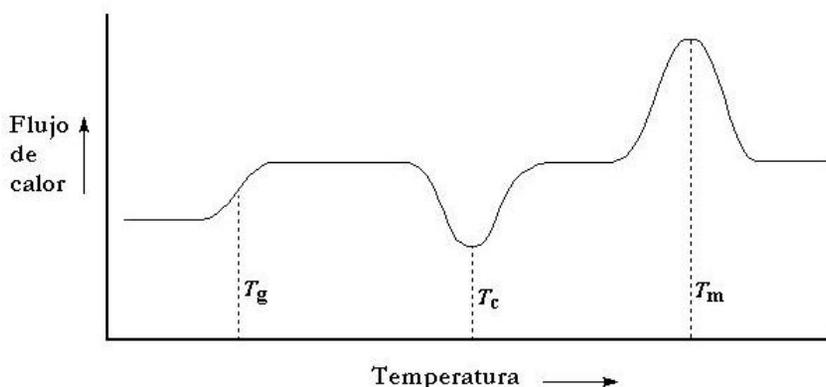


Figura 3.41: Gráfica de DSC donde se representan los estados termales



De hecho, no todo lo que se ve aquí estará presente en cada gráfico de DSC. La depresión que forma la cristalización y el pico de fusión sólo aparecerá en los polímeros capaces de formar cristales. Los polímeros completamente amorfos, no exhibirán ni cristalización ni fusión. Pero los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos, mostrarán todas las características que vemos arriba.

Si se observa la curva de DSC, se podrá apreciar una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones térmicas, cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea, no hay ninguna depresión, como así tampoco ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente entregado o absorbido. Pero la fusión y la cristalización sí involucran entrega o absorción de calor. Lo único que vemos en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero.

La DSC también puede informarnos qué proporción del polímero es cristalina y qué proporción es amorfa. Se sabe que muchos polímeros contienen material tanto amorfo como cristalino y la proporción de cada uno la DSC puede proporcionarlo. Si se conoce el calor latente de fusión,  $\Delta H_m$ , se puede deducirla.

### 3.5.2.2. TERMOGRAVIMETRÍA

En la termogravimetría (TGA), el instrumento utilizado es una termobalanza, la cual se puede acoplar a un analizador de gases. La rapidez de cambio de la masa del sistema con respecto al tiempo (dm/dt) se puede registrar como función de la temperatura o del tiempo. Las áreas bajo las curvas así obtenidas son proporcionales al cambio de masa, a partir de un análisis termogravimétrico podemos determinar, por capa, que un nanocompuesto con un 5 % de arcilla presenta una mejor estabilidad térmica que el polímero puro[62].

Aplicaciones de la termogravimetría [61]:

- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Estudios composicionales.
- Determinación de purezas.
- Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.
- Estudios cinéticos.

### 3.5.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En el microscopio electrónico de barrido, también conocido como SEM (Scanning Electron Microscopy), el haz de electrones realiza un barrido en una rejilla. El lente objetivo enfoca el haz en el espécimen, cuando el haz toca la muestra durante unos microsegundos ocurren interacciones que son detectadas antes de que se mueva el haz al siguiente punto. El proceso se lleva a cabo hasta que se realiza el barrido completo de la rejilla y luego se repite. El barrido se puede llevar a cabo 30 veces por segundo[62].

Produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta resolución. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, en nuestro caso un baño de oro, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectándolo en un monitor Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal



que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

En microscopía electrónica la unidad más conocida es el angstrom (Å), definido como la diez millonésima parte del milímetro. También se emplea el nanometro (nm), que es la millonésima parte del micrón.

$$1 \text{ mm} = 10^3 \mu = 10^6 \text{ nm} = 10^7 \text{ Å}$$

Así, por ejemplo, la resolución de un microscopio de luz es  $0.25 \mu$  ó  $2500 \text{ Å}$ ; y la de un microscopio electrónico de  $2.5 \text{ Å}$ .

### 3.6. REOLOGÍA

La reología estudia la deformación de un material cuando se le aplican una fuerza o los esfuerzos que se presentan en el material al aplicarle una deformación.

La reología se trata desde dos puntos de vista, la de Robert Hooke del sólido elástico y el de Isaac Newton del fluido viscoso ideal. La reología moderna, además de los comportamientos elástico y viscoso, estudia también sistemas complejos que presentan simultáneamente propiedades viscoelásticas.

El estudio reológico nos permite conocer la naturaleza del material, si el fluido tiene un comportamiento Newtoniano, de Bingham, es un fluido adelgazante al corte, etc. Esta información es de gran utilidad para establecer condiciones óptimas de proceso, ya que en estado fundido las propiedades viscoelásticas de los polímeros son importantes porque son éstas las que gobiernan el flujo cuando los plásticos son procesados [63].

El flujo de plásticos en procesos reales es un mecanismo muy complejo que involucra flujo en tres dimensiones bajo condiciones no-isotérmicas y no estacionarias. En muchos casos es razonable aproximar el comportamiento modelado del flujo como una serie de flujos viscométricos ideales simplificados. [63]

#### 3.6.1. FLUJO NEWTONIANO

La Figura 3.42 muestra un fluido sometido a una deformación simple entre dos platos paralelos. El plato inferior es estacionario, mientras que el plato superior se mueve a una velocidad “v” como consecuencia de una fuerza “F” aplicada.

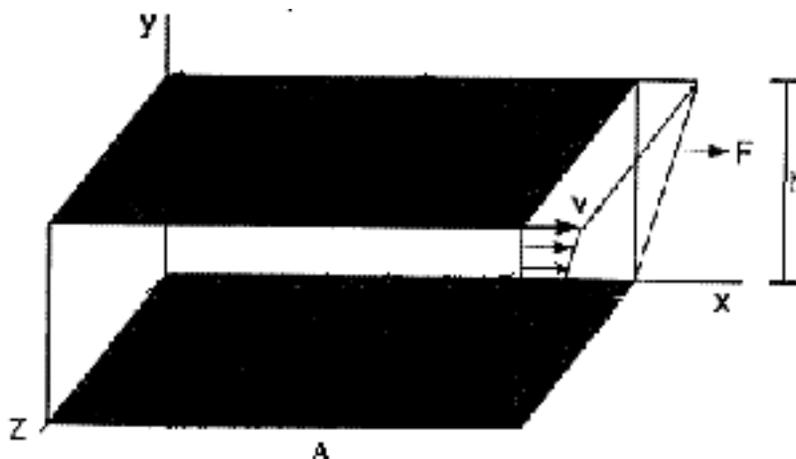


Figura 3.42: Fluido entre dos platos sometido a una fuerza.

El movimiento del plato establece un gradiente de velocidad en el fluido como se ve en la Figura 3.43.

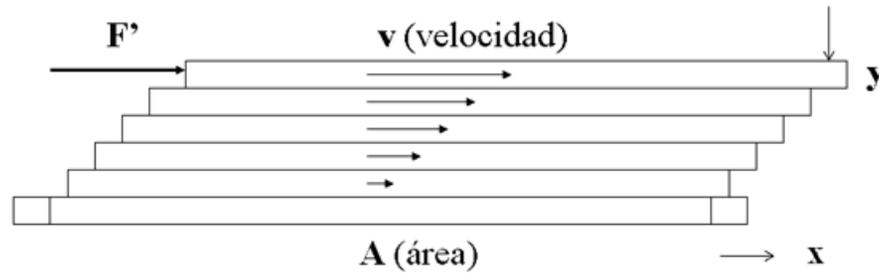


Figura 3.43: Gradiente de velocidad en el fluido.

La ecuación que rige este comportamiento es:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (3.1)$$

a esta se le conoce como Ley de Newton de la viscosidad y donde:

$\frac{F}{A} = \tau$ : Esfuerzo de corte.

$\frac{dv}{dy} = \dot{\gamma}$ : Rapidez de deformación al corte (rapidez de corte).

$\eta$ : Viscosidad (constante).

El esfuerzo de corte es:

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2} \quad (3.2)$$

La " $\tau$ " es el esfuerzo de corte y se define como la fuerza por unidad de área necesaria para alcanzar una deformación dada. Las unidades de esta magnitud son  $\text{dinas}/\text{cm}^2$ .

La rapidez de corte es:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = \frac{\text{cm}/\text{s}}{\text{cm}} = \text{s}^{-1} \quad (3.3)$$

La " $\dot{\gamma}$ " es la rapidez de corte y se define como el cambio de rapidez " $v$ " a través de la distancia " $y$ " entre los dos platos. Las unidades son 1/segundo. La rapidez de corte se incrementa a medida que la rapidez del plato superior aumenta " $y$ " la distancia entre los dos platos se hace más pequeña.

El fluido entre los platos resiste el movimiento del plato superior y esta resistencia al flujo es determinada por la viscosidad del fluido " $\eta$ ".



**3.6.2. VISCOSIDAD**

**3.6.2.1. LA VISCOSIDAD DINÁMICA, VISCOSIDAD CINEMÁTICA Y VISCOSIDAD APARENTE**

La viscosidad dinámica o absoluta denominada "η" se ha visto anteriormente en la Ecuación 3.1 de la viscosidad de Newton. Se define como la relación entre el esfuerzo de corte aplicado y la rapidez de corte adoptada por el fluido. La viscosidad en el sistema de unidades cgs se expresa en Poise.

$$\eta(\text{viscosidad}) = \frac{\tau(\text{esfuerzo de corte})}{\dot{\gamma}(\text{velocidad de corte})} = \text{poise o Pas} \tag{3.4}$$

Si se representa la curva de fluidez (inverso de la viscosidad) se define también como la pendiente en cada punto de dicha curva.

En cambio, la viscosidad aparente se define como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación Figura 3.44.

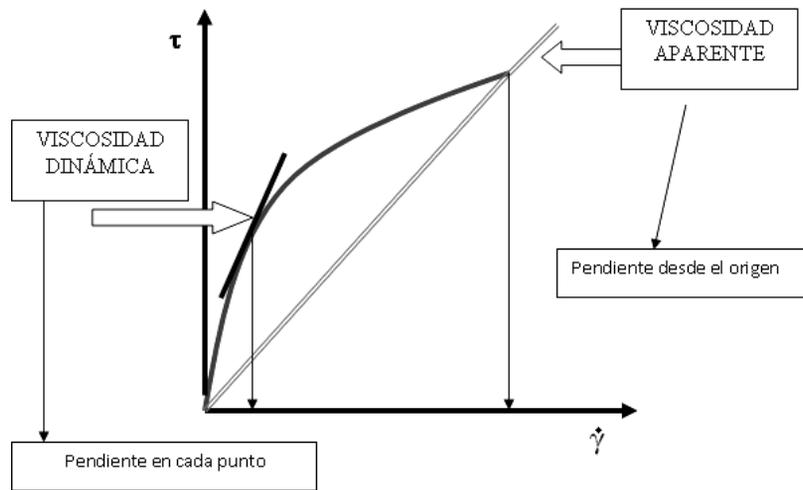


Figura 3.44: Curva de fluidez para representar la viscosidad dinámica y aparente.

Por último existe otro término de viscosidad "ν" denominado viscosidad cinemática, que relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del fluido utilizado.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \tag{3.5}$$

Las unidades más utilizadas de esta viscosidad son los centistokes [cst].

**3.6.2.2. TIPOS DE SISTEMAS SEGÚN EL FLUJO:**

**Sistema Newtoniano**

En un fluido newtoniano la viscosidad es constante independientemente del esfuerzo de corte al cual se somete el fluido. Un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la rapidez de deformación (Ecuación 3.1). Si por ejemplo se triplica el

esfuerzo cortante, la rapidez de deformación se va a triplicar también. Esto es debido a que el término “ $\eta$ ” (viscosidad) es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo cortante aplicado.

Hay que tener en cuenta también que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre.

Para una mejor comprensión de este tipo de fluido se representan dos tipos de gráficas, la “Curva de Fluidez” y la “Curva de Viscosidad”. En la Curva de Fluidez se gráfica el esfuerzo cortante frente a la rapidez de deformación ( $\tau$  vs  $\dot{\gamma}$ ), mientras que en la Curva de Viscosidad se representa la viscosidad en función de la rapidez de deformación ( $\eta$  vs  $\dot{\gamma}$ ). Para un fluido newtoniano se obtienen las curvas de la Figura 3.45.

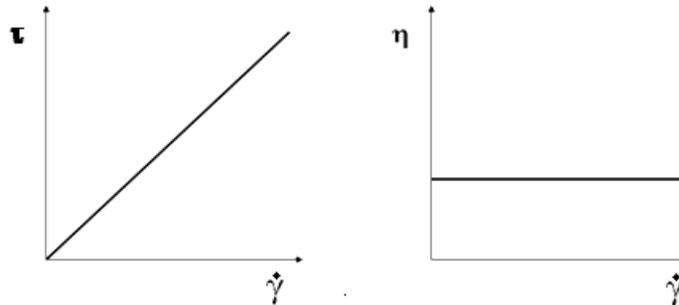


Figura 3.45: La Curva de Fluidez y la Curva de Viscosidad para un fluido Newtoniano.

### Sistema No-Newtoniano

No hay proporcionalidad entre el esfuerzo cortante y la rapidez de deformación. Los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la rapidez de deformación no es lineal. Estos fluidos a su vez se diferencian en dependientes e independientes del tiempo. Las Figuras 3.46, 3.47, 3.48 son de fluidos independientes del tiempo.

- Flujo Plástico. El reograma es lineal pero no pasa por el origen los materiales plásticos no fluyen hasta alcanzar una fuerza de corte que supere el valor de cedencia. A bajas fuerzas de corte el material se comporta como un sólido (elástico). Se encuentra en dispersiones con estructuras intermoleculares con elevadas fuerzas de unión como en las suspensiones floculadas.

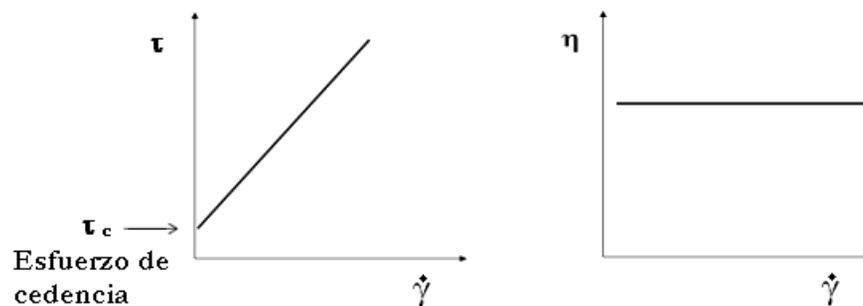


Figura 3.46: La Curva de Fluidez y la Curva de Viscosidad para un fluido plástico.

- Flujo Pseudoplástico. Este tipo de fluidos se caracterizan por una disminución de su viscosidad, y de su esfuerzo cortante, con la rapidez de deformación. Su comportamiento se puede observar en las curvas de la Figura 3.47.

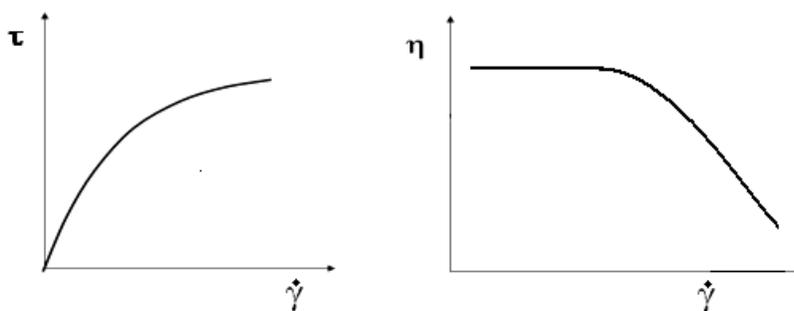


Figura 3.47: Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido pseudoplástico.

Para estos materiales la viscosidad disminuye al aumentar la rapidez de corte. Esta es la respuesta más común para los fundidos de polímero y no se puede especificar la viscosidad del material sin especificar la rapidez de corte y la temperatura.

- Flujo Dilatante. Son los fluidos donde la viscosidad se incrementa al aumentar la rapidez de corte. Ciertos plastisoles de PVC presentan este comportamiento en un cierto intervalo de rapidez de corte.

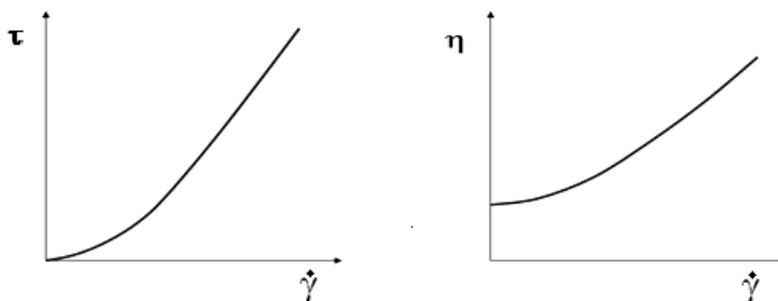


Figura 3.48: La Curva de Fluidez y la Curva de Viscosidad para un flujo dilatante

### 3.7. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

El campo de la fabricación de nanocompuestos con polímeros ha atraído considerablemente la atención mundial debido a que con este método se pueden mejorar las propiedades de los polímeros y extender sus aplicaciones, cuando se utilizan refuerzos a escala molecular más que formular microcompuestos convencionales con cargas.

Los nanocompuestos son una combinación de dos o más fases, que contienen diferentes composiciones o estructuras, donde al menos una de las fases está en la escala nanométrica. Estos materiales exhiben conductas diferentes con relación a los materiales compuestos convencionales que presentan estructuras a microescala, debido principalmente al pequeño tamaño de la unidad estructural y a la gran relación superficie-volumen [43].

Por un lado, las propiedades de materiales compuestos están influenciadas fuertemente por el grado de mezclado entre las fases y debido a que los constituyentes son inmiscibles, por lo general, se obtienen microcompuestos pobremente mezclados con fases químicamente distintas generando pequeñas, sino es que nulas, atracciones físicas entre los componentes orgánicos e inorgánicos y dando como resultado la aglomeración del material inorgánico, produciendo materiales más débiles. Además, las partículas de tamaño micrométrico actúan como concentradores de esfuerzos.



La estructura de los nanocompuestos depende del grado en el cual los componentes orgánicos e inorgánicos son transformados en compatibles. Teniendo interacciones más fuertes entre polímero y silicato (arcilla) se producen, por lo tanto, materiales con propiedades mecánicas superiores [44].

Las arcillas son usadas porque son materiales que están compuestos por placas de silicato que pueden ser intercaladas por moléculas orgánicas. La morfología de las partículas de arcilla es bien conocida y hay una extensa literatura especializada en ellas [45, 46]. Se ha demostrado que hay varios niveles de organización en las arcillas minerales. Las partículas más pequeñas, las partículas primarias, son del orden de 10 nanómetros (10 nm) y están compuestas de apilamientos de placas paralelas, con un promedio de diez por partícula.

En la mezcla de polímeros y arcillas, la falta de afinidad entre el silicato hidrofílico y el polímero hidrofóbico hacen difícil de alcanzar una mezcla homogénea. La solución a este problema de compatibilidad entre las capas de la arcilla y el polímero se alcanza a través de reacciones de intercambio iónico, lo que incrementa la organofilicidad de la superficie de la capa de la arcilla; como consecuencia, disminuye la energía de superficie de la arcilla y se mejora el mojado con la matriz polimérica. [44]

Para prevenir la aglomeración y estabilizar la superficie de estas partículas ultrafinas, las fuerzas repulsivas intermoleculares son esenciales y los surfactantes iónicos son utilizados para este propósito [43].

Los silicatos que han sufrido intercambio catiónico son fácilmente dispersables en matrices orgánicas y pueden formar nanocompuestos de dos tipos: a) estructuras intercaladas en las cuales la separación entre las capas de silicato se incrementa pero es relativamente constante, o b) nanocompuestos exfoliados en los cuales capas de silicato y apilamientos están dispersos a través de todo el polímero, con orientación al azar Figura 3.49.

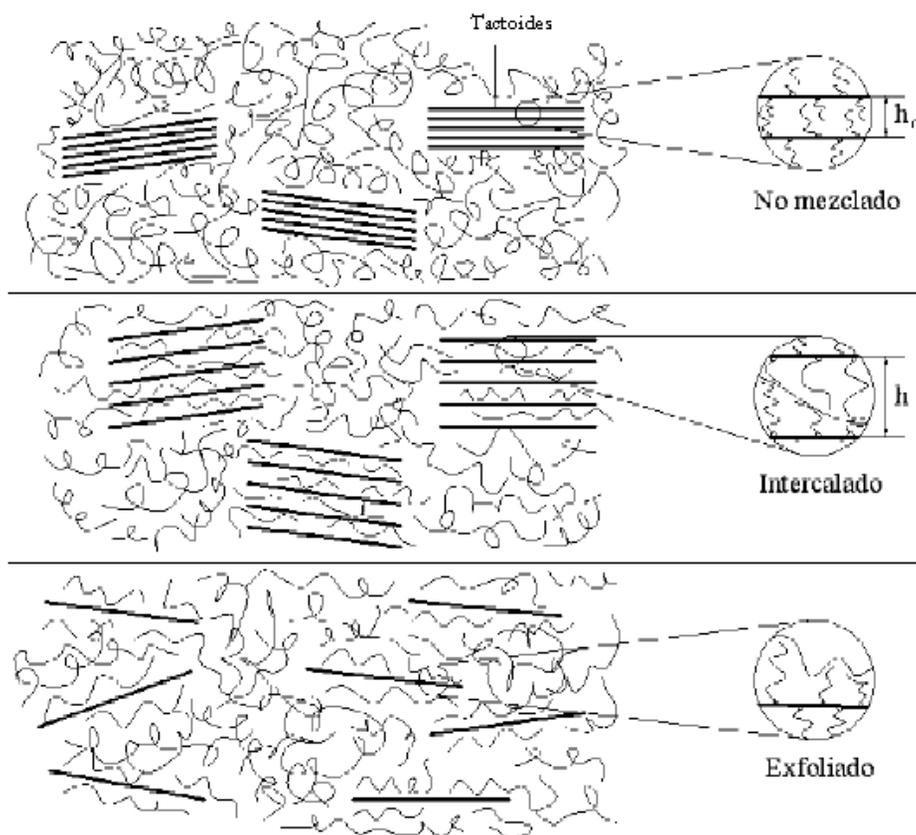


Figura 3.49: Dispersión de la arcilla en la matriz polimérica

En los nanocompuestos intercalados, las cadenas extendidas del polímero están intercaladas entre las capas de silicato, de una manera cristalográficamente repetitiva lo que produce un compuesto bien ordenado, aunque



estas estructuras ordenadas tienen un ancho de pocas capas moleculares. Las capas de silicato de un nanocompuesto exfoliado están dispersas en la matriz continua del polímero, donde las capas de la arcilla están separadas por distancias promedio que dependen de la concentración de la misma [46].

La arcilla que se ha utilizado preferentemente es la Montmorillonita (MMT), compuesta de tres capas de silicatos, una octaédrica y dos tetraédricas. Estos apilamientos de 0.96 nm de espesor y con un diámetro promedio de 1000 nanómetros son las principales entidades de refuerzo de los nanocompuestos con polímeros. La constitución química de la celda unitaria de la montmorillonita ofrece dos sitios de reacción: la superficie del silicato y los grupos hidroxilo.

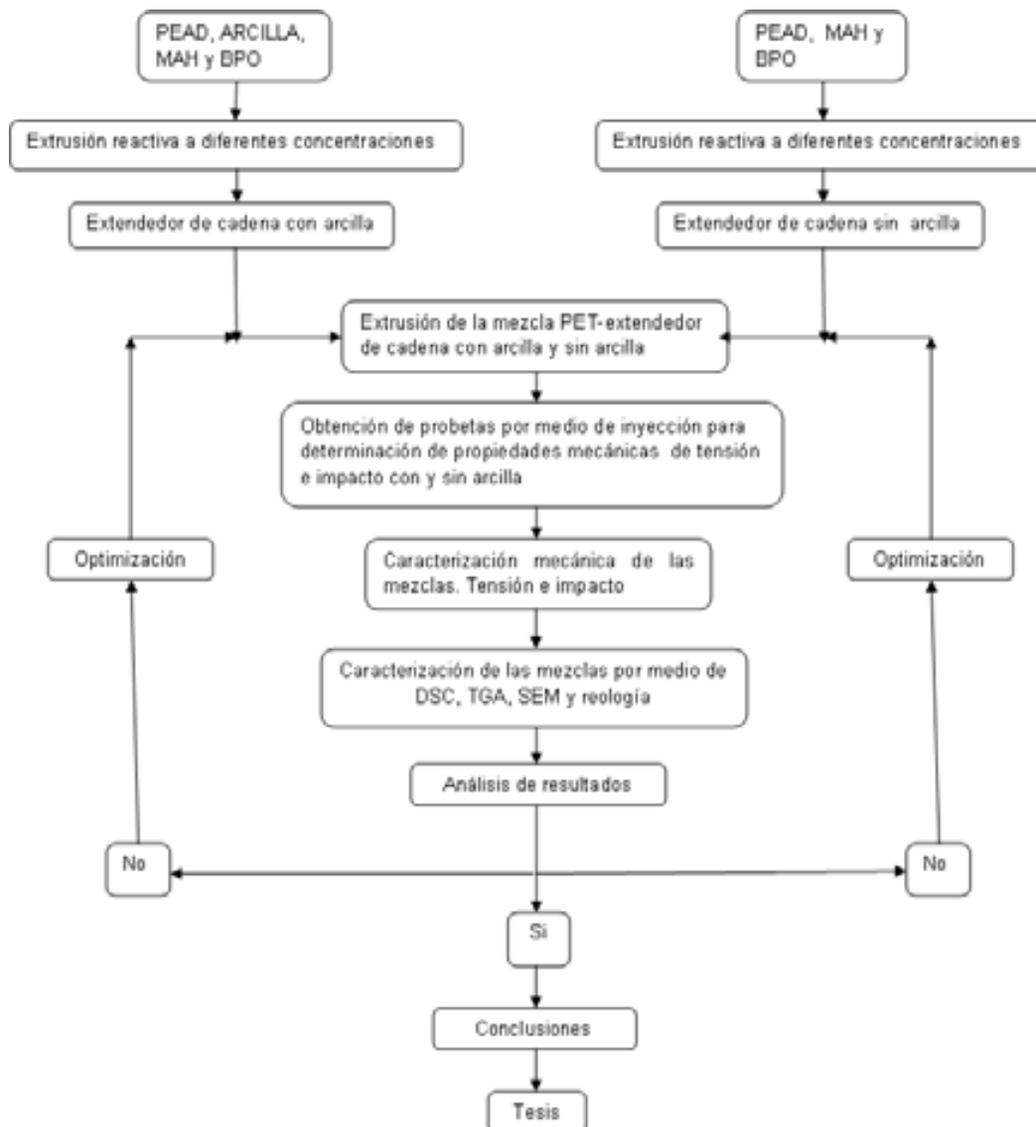
El proceso para hacer compatible la arcilla involucra formar un enlace iónico entre la superficie de la arcilla y los cationes organofílicos, especialmente los cationes amonio cuaternarios. La ventaja de usar esta ruta es que la reacción química obliga a las partículas de arcilla a expandirse por la intercalación, que es el primer paso para lograr la dispersión total de las placas de la arcilla, y llegar así a la exfoliación. La desventaja es que el equilibrio químico del proceso puede tomar hasta semanas.

Más recientemente la compatibilización se ha logrado utilizando grupos hidroxilo y se ha llevado a cabo haciéndolos reaccionar con grupos epoxi y grupos ácidos anhídridos. Sin embargo, como los grupos hidroxilo están en su mayor parte localizados en la periferia de las placas de arcilla, solo pueden reaccionar unos pocos y por lo tanto, la reacción de intercalación y exfoliación no necesariamente es exitosa [47].

## Capítulo 4

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1. METODOLOGÍA





## 4.2. MATERIALES

- **Peróxido de benzoilo (BPO)** de la compañía Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, con peso molecular 242.23 g/mol y punto de fusión 104-106°C
- **Anhídrido maleico (MAH)** reactivo Aldrich, con peso molecular 98 g/mol, punto de fusión 60°C, punto de ebullición 197-199°C.
- **Poli(tereftalato de etileno) (PET)** en forma de pellets, clasificado como PET CB12 Voridian de la compañía Eastman, con temperatura de fusión de 238°C y una temperatura de transición vítrea de 83°C, determinado por DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno.
- **Poli(etileno de alta densidad) (PEAD)** en forma de gránulos, adquirido a PEMEX, con las siguientes propiedades según el fabricante. PADMEX 56035 ALTA DENSIDAD
  - Índice de Fluidez 0.35  $\frac{g}{10min}$
  - Densidad 0.956  $\frac{g}{cm^3}$

Características:

Copolímero grado soplado bimodal, con una distribución de peso molecular ancha. Ofrece excelente rigidez, procesabilidad, y resistencia al impacto; así como buena resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental (ESCR). Contiene aditivo antioxidante y lubricante.

Tabla 4.1: Propiedades del PEAD 56035.

Parámetro	Unidad	Método de prueba	Valor típico**
Índice de fluidez	g/10 min.	ASTM D - 1238	0.35
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D - 1505	0.956
Propiedades de la Placa *			
Resistencia a la Tensión (cedencia)	MPa	ASTM D - 638	34.3
Resistencia a la Tensión (ruptura)	MPa	ASTM D - 638	15
Elongación a la ruptura	%	ASTM D - 638	>500
Impacto Izod	J/m	ASTM D - 256	125
Módulo de Flexión	MPa	ASTM D - 790	50.4
Módulo de Young	MPa	ASTM D - 790	27.9
Resistencia Ambiental (ESCR) F50 condición C	h	ASTM D - 1693	>200
Dureza Shore	Tipo D	ASTM D - 1706	62
Temperatura de Reblandecimiento Vicat	°C	ASTM D - 1525	125
Temperatura de Fusión	°C	ASTM E - 794	130

\*\*Cumplimiento FDA y EEC

Condiciones

- Temperatura: 160-185°C en perfil recto o descendente
  - Temperatura del cabezal: 175-195°C
- **Arcilla bentonita de sodio**, cuya composición se determinó a través de XPS [59] y es la siguiente:



Tabla 4.2: Composición por átomos.

Elemento	% átomos
O	57.3
Si	24.7
Al	7.8
Na	2.1
Ca	0.4
C	4.8
Mg	2.3
Cl	0
K	0
F	0
Fe	0.2
Na	0.4

Tabla 4.3: Composición por minerales.

Silicato	% mol
Montmorillonita	53.8
Cristobalita	13.4
Albita	16.8
Cuarzo	5.7
Calcita	9.0

### 4.3. EQUIPOS

- Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio con longitud de husillo de 331 mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm. Barril con diámetro inicial de 31.7 mm, diámetro final de 20 mm y diámetro exterior de 34.9 mm Figura 4.1 y 4.2.



Figura 4.1: Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90.



Figura 4.2: Extrusor TW-100 Haake Rheocord 90 (husillo).

- Máquina de moldeo por inyección de la marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50-200 compac con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20 Figura 4.3.



Figura 4.3: Máquina de moldeo por inyección.

- Deshumidificador marca Pagani Leeson Latinoamericana provisto de malla molecular, Mod. DHF-25 Figura 4.4.



Figura 4.4: Deshumidificador.

- Molino de cuchillas de baja velocidad de la marca Colortronic, modelo M82L.
- Máquina de pruebas universales INSTRON modelo 1125. Para los ensayos de tensión se utilizó la norma ASTM D638.
- Máquina granuladora Figura 4.5.



Figura 4.5: Máquina granuladora.

- Equipo para medición de Impacto Izod fabricado en el IIM-UNAM, bajo la norma D256-97 Figura 4.6.



Figura 4.6: Aparato para realizar las pruebas de impacto Izod.

- Calorímetro diferencial de barrido (DSC) de la marca TA Instruments modelo 2910.
- Microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM-70, con un equipo analizador de imágenes Quantimet 500 de Leica.
- Reómetro de esfuerzo controlado modelo AR1000-N marca TA Instruments, con geometría de platos paralelos de 25mm de diámetro y distancia entre platos de 0.75mm.

## 4.4. PROCESAMIENTO

### 4.4.1. EXTENDEDOR DE CADENA CON ARCILLA

Para la fabricación de un extendedor de cadena por extrusión reactiva, para PET, se variaron las concentraciones de las materias primas polietileno de alta densidad (PEAD), anhídrido maleico (MAH), peróxido de benzoilo (BPO) y arcilla bentonita. Las diferentes concentraciones estan en partes por cien de resina (phr) y se indican en la Tabla 4.4 <sup>1</sup>.

Tabla 4.4: Concentraciones para fabricar un extendedor de cadena con base de PEAD.

No. muestra	MAH (phr)	BPO (phr)	Arcilla (phr)
Aditivo 1	1.5	0.1	60
Aditivo 2	3.0	0.2	60
Aditivo 3	4.5	0.3	60
Aditivo 4	6.0	0.4	60
Aditivo 5	7.5	0.5	60
Aditivo 6	9.0	0.6	60
Aditivo 7	10.5	0.7	60

Los reactivos se mezclaron y se alimentaron al extrusor de doble husillo. La mezcla se obtuvo de la siguiente manera; se disolvió la cantidad de anhídrido maleico y peróxido de benzoilo de acuerdo a las concentraciones requeridas en un recipiente de vidrio con acetona anhidra. Se mezcló perfectamente con el polietileno y se dejó evaporar la acetona. Se alimentó el polímero con el anhídrido maleico adherido directamente al extrusor.

<sup>1</sup>De aquí en adelante se le llamara “aditivo” cuando se refiera al extendedor de cadena; el numero se refiere a la concentracion



La bentonita se seco durante 1h y se agregó por medio de un dosificador de polvos al extrusor a 0.5 RPM. La mezcla de PEAD con MAH y BPO se alimentó por medio de un dosificador de gránulos al extrusor a 35 RPM con un perfil de temperaturas en el extrusor de: alimentación=115, compresión=220, dosificación=250 y 235°C en el dado y con una velocidad de husillo de 90 RPM. El filamento producido se cortó en gránulos para después ser procesado junto con el PET.

#### 4.4.2. TIEMPO DE RESIDENCIA PARA EL PET-EXTENDEDOR DE CADENA

El tiempo de residencia en el extrusor fue evaluado por medio de experimentos preliminares, usando un polímero de color como un trazador. Se ensayaron desde 30 hasta 130 RPM.

#### 4.4.3. PET-EXTENDEDOR DE CADENA

El PET se secó, en un deshumidificador durante 10 horas, debido a la característica absorción de humedad del polímero. Después, el PET y el extendedor de cadena se mezclaron físicamente en un contenedor, alimentándose por medio de un dosificador de gránulos al extrusor a 35 RPM con 3 phr de este último. Las mezclas se extrudieron en un extrusor doble husillo con el siguiente perfil de temperaturas de: alimentación=250, compresión=260, dosificación=270 y dado=265°C. Se hicieron 7 mezclas de PET y extendedor de cadena.

#### 4.4.4. INYECCIÓN PET-EXTENDEDOR DE CADENA

Las mezclas de PET-extendedor de cadena se deshumidificaron durante 10 horas, para su posterior procesamiento. Los parámetros de procesamiento están indicados en la Tabla 4.5. Con estas muestras se obtuvieron las probetas para los ensayos mecánicos de tensión e impacto. Ver Figura 4.7 y 4.8.

Tabla 4.5: Condiciones para el proceso de inyección.

TIEMPO CICLICO (S)	99.9	71.5
TIEMPO DE BLOQUEO	99	99
TIEMPO DE PAUSA	0	0
TIEMPO DE INYECCIÓN	4.29	1.44
TIEMPO DE DOSIFICACIÓN	48.23	40
PRESION DE INYECCIÓN	-	9367
VELOC. DE INYECCIÓN	40	30
TIEMPO PRESS. POST.	10	10
PRESION POST.	4002	4002
TIEMPO DE ENFRIAMIENTO	35-40	30
RETARDO DE DOSIFICACIÓN	0	0
REVOLUCION (U/MIN)	60	60
RETROCESO SC. (ccm)	86	72-92
PARADA DE DOSIFICACIÓN (ccm)	70	76
TEMPERATURAS DE EXTRUSION	255, 270, 265, 260	
TEMPERATURAS DE INYECCION	SH=245, MH3=255, MH2=255, MH1=240	

SH: temperatura en la zona de alimentación 245°C.

MH3: temperatura en la zona de compresión 255°C.

MH2: temperatura en la zona de dosificación 255°C.

MH1: boquilla 240°C.



Figura 4.7: Tablero para introducir las condiciones de procesamiento.



Figura 4.8: Inyección de probetas para impacto y tensión.

#### 4.4.5. PRUEBAS MECÁNICAS

##### 4.4.5.1. PRUEBAS DE TENSIÓN

A las probetas obtenidas por inyección, (ver Figura 4.8), se les determinó las propiedades mecánicas a tensión por medio de una máquina Instron. Se siguió la norma ASTM D638; en donde se ensayan 6 especímenes de cada mezcla, se calculó la resistencia a tensión, módulo de Young, resistencia tensión a fractura, deformación a la fractura, energía de fractura y tenacidad.

Las relaciones de tensión/deformación constituyen la propiedad más frecuente para fines de comparación de materiales o de diseño de una aplicación.

En la Figura 4.9 se indican las dimensiones que debe de tener una probeta para las pruebas de tensión.

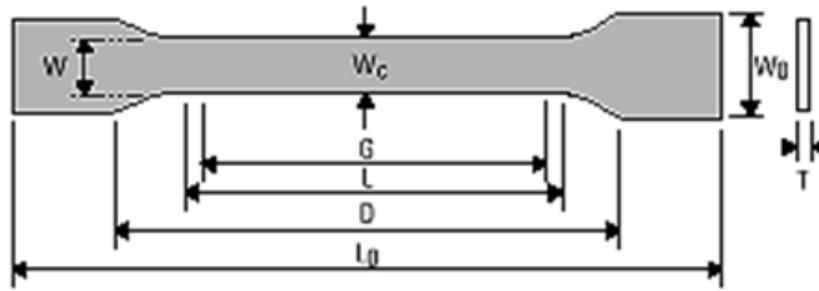


Figura 4.9: ASTM D 638, Muestras de prueba de tensión para plásticos moldeados.

Dimensiones:

W: ancho de la sección estrecha.

L: longitud de la sección estrecha.

WD: ancho total.

LD: longitud total .

G: longitud de calibrada.

D: distancia entre cabezas de remache.

La resistencia a la tensión se muestra en la ecuación 4.1.

$$\frac{F}{A} = \text{Tensión} \quad (4.1)$$

Elongación: Por lo general, hablamos de porcentaje de elongación, que es el largo de la muestra después del estiramiento (L), dividido por el largo original (L0), y multiplicado por 100. elongación

$$\frac{L}{L_0} \times 100 = \% \text{ elongación} \quad (4.2)$$

Módulo: Si la pendiente es pronunciada, la muestra tiene un alto módulo de tensión, lo cual significa que es resistente a la deformación. Si es suave, la muestra posee bajo módulo de tensión y por lo tanto, puede ser deformada con facilidad.

#### 4.4.5.2. PRUEBAS DE IMPACTO

Para las pruebas de impacto se siguió la norma ASTM D256-97. De cada muestra se realizaron ocho determinaciones de la cantidad de energía requerida para la fractura haciendo un promedio.

Las dimensiones de la muestra para impacto Izod se muestran en la Figura 4.10.

En la Figura 4.11 se muestra la muesca de la probeta.

Los resultados de impacto se definen como la energía de impacto en joules, dividida entre la longitud de la entalladura (o espesor de la muestra). Se indican en J/m. La determinación de la resistencia al impacto se calculó de acuerdo a la ecuación 4.3 (norma D256-97 de ASTM).

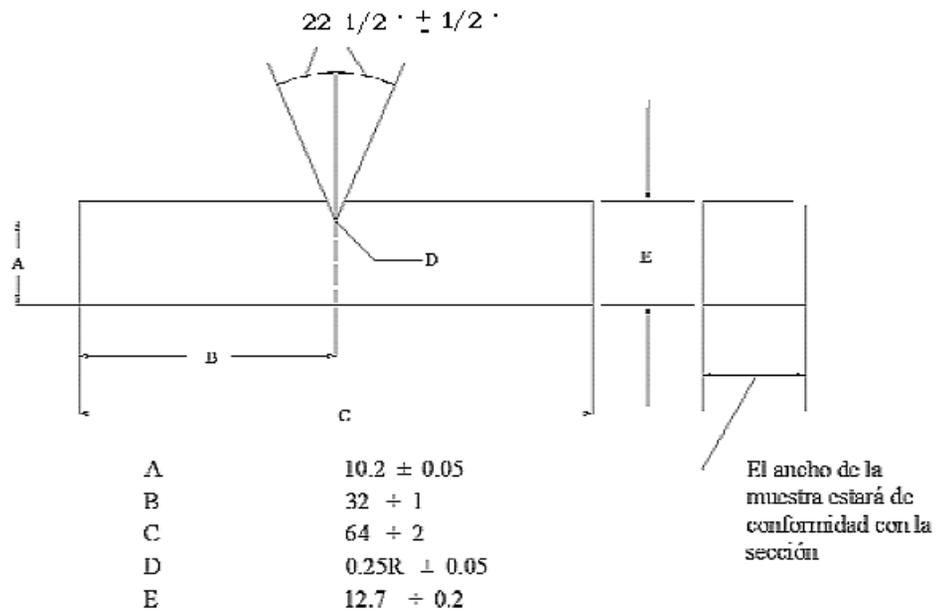


Figura 4.10: Dimensiones de una probeta de impacto según la norma D256-97.



Figura 4.11: Muesca de probeta de impacto según la norma D256-97.



$$R.I. = \frac{E3 * E4 * E2 * [\cos(\frac{\alpha_1 * \pi}{180}) - \cos(\frac{\alpha_2 * \pi}{180})]}{E5} \quad (4.3)$$

Donde:

R.I.= Resistencia al impacto (J/m.).

E2= Longitud de la barra del martillo (0.365 m).

E3= Peso del martillo (1.038 Kg).

E4= Gravedad ( $9.8 \frac{m}{s^2}$ ).

$\alpha_1$ = Ángulo inicial (120°).

$\alpha_2$ = Ángulo final.

E5= Espesor de la muestra (0.01 m).

$\pi$  = Pi.

#### 4.4.6. PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN

Los materiales se caracterizaron por medio de pruebas mecánicas a tensión, de DSC para conocer el porcentaje de cristalinidad, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de fusión ( $T_f$ ), y la entalpia de fusión ( $\Delta H_f$ ) del material, SEM para determinar cambios en la morfología del material y mecanismo de fractura; además, reología para conocer el efecto del extendedor en la conducta de flujo del PET.

## Capítulo 5

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. PROCESO DE EXTRUSIÓN

Las condiciones de proceso en el extrusor para la fabricación del extendedor de cadena tanto con y sin arcilla fueron a 90 RPM teniendo un perfil de temperaturas de:

- Alimentación=115°C.
- Compresión=220°C.
- Dosificación=250°C.
- Dado=235°C.

Las condiciones de proceso en el extrusor para el procesamiento de la mezcla PET-extendedor de cadena con y sin arcilla fueron:

- Alimentación=250°C.
- Compresión=260°C.
- Dosificación=270°C.
- Dado=265°C.

La velocidad del husillo fue de 90 RPM y el tiempo de residencia promedio fue aproximadamente de 83 s para el PET-extendedor de cadena con arcilla. La arcilla que se usó fue bentonita de sodio y se utilizó sin modificar.

### 5.2. TENSIÓN E IMPACTO DE LAS MEZCLAS PET-ADITIVO C/ARCILLA

Los resultados mecánicos a tensión e impacto de las mezclas con 3 phr de extendedor con arcilla y PET virgen se muestran en la Tabla 5.1.



Tabla 5.1: Resultados de las pruebas de tensión del PET- extendedor con arcilla (las concentraciones de los aditivos se muestran en la Tabla 4.4)

Mezcla	Res. Tensión (Mpa)	Módulo Young (Mpa)	Res.Ten. Fractura (Mpa)	Deformación Frac. (%)	Energía Frac. (J)	Tenacidad (MPa)	Res. Impac. Izod (J/m)
PET-aditivo 1	56.5	1179	19.8	6	15	5	66
PET-aditivo 2	54.4	1155	18.8	221	198	77	80
PET-aditivo 3	53.4	1132	18.5	12	71	27	68
PET-aditivo 4	54.3	1128	19.7	265	167	65	62
PET-aditivo 5	55	1146	18.8	8	13	5	45
PET-aditivo 6	54.3	1165	19.3	7	20	7	62
PET-aditivo 7	47.4	1184	26.2	4	4	1	45
PET virgen	52	1139	20.5	497	319	130	72

De la tabla 5.1 se nota que las propiedades de impacto y tensión no mejoraron las mezclas PET-aditivos, comparados con el PET virgen.

Las formulaciones PET-aditivo 2 y 4 fueron las que presentaron menores pérdidas en sus propiedades comparados con los valores del PET virgen. Las dos formulaciones tienen deformaciones a fractura mayores a 200 %, sin embargo; la número dos muestra mejores valores de resistencia al impacto. Las concentraciones 1, 3, 5, 6 y 7 disminuyeron sus propiedades drásticamente.

Todas las formulaciones tienen 3 phr de aditivo y contienen aproximadamente 1 % en peso de contenido de arcilla. Esta cantidad es suficiente para que la arcilla actúe como agente nucleante repercutiendo directamente en la deformación a fractura y resistencia al impacto del nanocompuesto. Sin embargo, los resultados indican que hay dos concentraciones de MAH-peróxido a las cuales esta alteración es menor (formulaciones 2 y 4).

Las concentraciones PET-aditivo 1, 5, 6 y 7 c/ arcilla mostraron un detrimento grande en sus propiedades de tensión e impacto, debido al efecto nucleante de la arcilla (antes mencionado) y al porcentaje de injerto de MAH.

En la concentración PET-aditivo 1 el MAH está a una concentración de 1.5 phr siendo posiblemente muy poca cantidad, para formar enlaces con los hidroxilos del PET y así poder afectar positivamente en las propiedades de la mezcla. En cambio, a concentraciones más altas como las de PET-aditivo 5, 6 y 7 que están a 7.5, 9.0 y 10.5 phr respectivamente hay demasiado MAH, pudiendo éste homopolimerizarse, no logrando reaccionar con los grupos terminales del PET.

Por los resultados anteriormente expuestos se estudió cual era el mejor porcentaje de injerto de MAH y además conocer el efecto de la arcilla en el compuesto. Lo anterior se llevó a cabo en la formulación PET-aditivo 2 por haber obtenido las mejores propiedades de tensión e impacto.

### 5.3. CANTIDAD DE ANHÍDRIDO MALEICO QUE REACCIONA CON PEAD

#### 5.3.1. TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

La prueba se realizó a la mezcla aditivo 2 s/arcilla, ver Tabla 5.2, para conocer el porcentaje de anhídrido maleico que reacciona con PEAD.



Tabla 5.2: Aditivo 2 sin arcilla.

No. muestra	MAH (phr)	BPO (phr)
Aditivo 2 s/arcilla PEAD	3.0	0.2

Para calcular el % de MAH que reaccionó con PEAD se debe de conocer el % de pérdida de MAH, que es la cantidad de MAH que no reaccionó; al conocer esta cantidad se hace una diferencia con el % de MAH en la mezcla original para obtener el % de MAH injertado.

El TGA proporciona un porcentaje de pérdida de los compuestos en la mezcla que se evaporan a una temperatura dada (% de pérdida de peso total), por lo que para conocer el porcentaje de pérdida de MAH se debe diferenciar de los demás compuestos que se evaporan a esa temperatura. EL TGA de la muestra se realizó a 160°C.

La muestra a la que se le aplicó la prueba contiene MAH, PEAD y BPO; el peróxido de benzoilo no se toma en cuenta ya que antes de 160°C este se ha evaporado totalmente. El anhídrido maleico se descompone totalmente a 160°C, este compuesto se encuentra en la mezcla aditivo2 s/arcilla en las siguientes formas, la que reaccionó con el polímero, la que se entrecruzo y la que no reaccionó, esta última es la que se evapora al hacer una prueba de TGA; a 160°C también se perderá cierta cantidad agua absorbida. Para determinar la cantidad de agua que se evapora a esta temperatura se hizo una prueba de TGA a una muestra de PEAD virgen y así conocer que cantidad de masa se pierde a 160°C Figura 5.1.

El % de pérdida de peso del MAH se calcula al obtener el % pérdida de peso total de la Figura 5.2, el % de pérdida de peso de PEAD de la Figura 5.1, para obtener % perdida de peso del MAH en la mezcla aditivo2 s/arcilla; el cálculo se muestra en la ecuación 5.1.

$$1.954\% \text{ pérdida peso total} - 0.0924\% \text{ pérdida peso PEAD} = 1.8616\% \text{ pérdida peso MAH} \quad (5.1)$$

Después calculamos el porcentaje de cada compuesto de la mezcla aditivo 2 s/arcilla ecuación 5.2 para poder restarle el porcentaje no reaccionado y determinar por una diferencia, el porcentaje de MAH que reaccionó.

$$\begin{array}{r}
 100g \text{ PEAD} \rightarrow 96.89\% \\
 3g \text{ MAH} \rightarrow 2.906\% \\
 0.2g \text{ BPO} \rightarrow 0.193\% \\
 \hline
 103.2g
 \end{array} \quad (5.2)$$

Ya que se tiene el porcentaje de pérdida en peso de MAH se le resta el porcentaje de MAH en la mezcla para obtener el porcentaje de MAH que reacciona, ecuación 5.3.

$$2.906\% \text{ MAH en la mezcla} - 1.8618\% \text{ pérdida peso MAH} = 1.044\% \text{ de MAH que reacciona} \quad (5.3)$$

En la ecuación 5.3 tenemos como resultado 1.044 % de MAH que reacciona con PEAD que son 1.0774g de MAH que reaccionó con el polímero, de 3g de MAH agregados a la mezcla de aditivo 2 s/arcilla.

Conocer que cantidad de MAH reaccionó nos da un dato importante para el procesamiento ya que si cambiamos de equipo se necesitarán 1.0774g de MAH reaccionado (entrecruzado e injerto) para que la mezcla tenga las propiedades necesarias para un buen procesamiento.

La Tabla 5.3 muestra el porcentaje de pérdida de peso total, los aditivos 1 hasta el 7 son los que se muestran en la Tabla 4.4 estos contienen arcilla. Los termogramas de cada uno de ellos se muestran en el apéndice B.

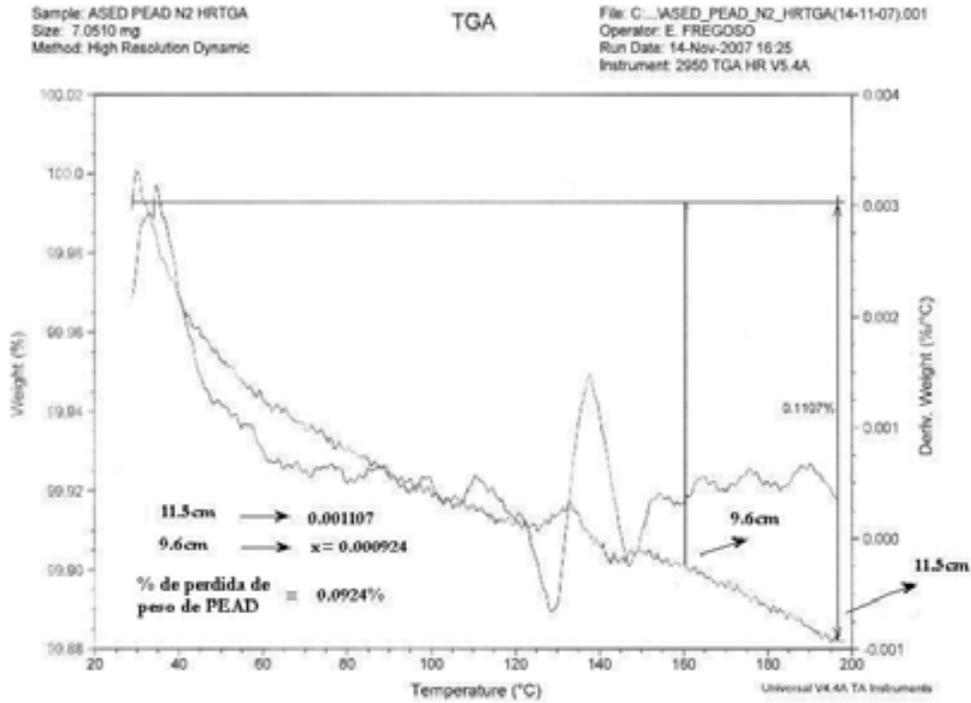


Figura 5.1: Termograma de polietileno de alta densidad 56035.

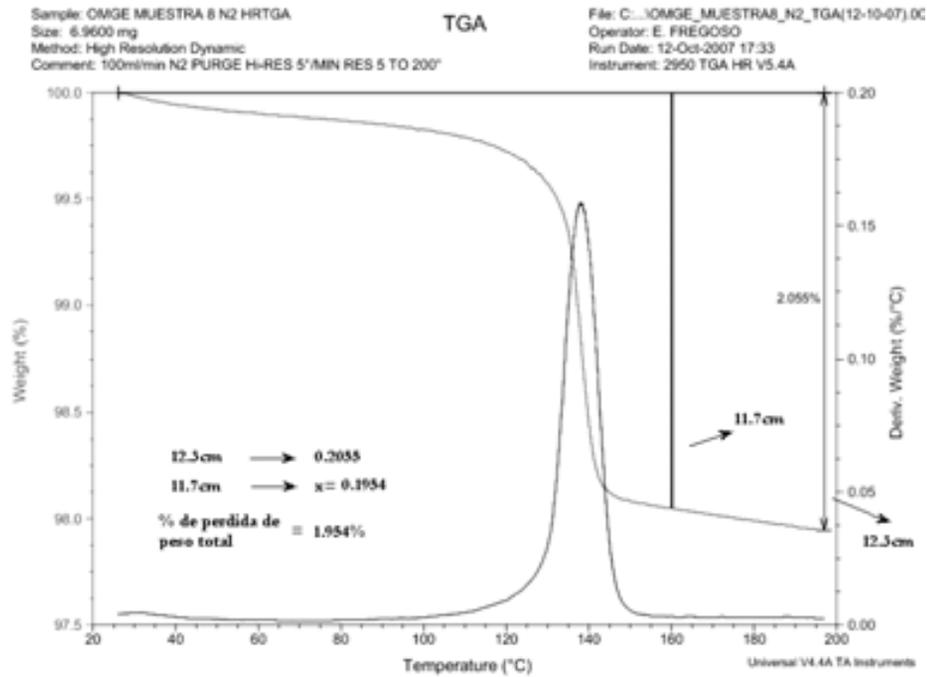


Figura 5.2: Termograma de Aditivo 2 s/arcilla.



Tabla 5.3: Porcientos de pérdida de MAH a los aditivos c/arcilla por medio de termogravimetría.

Termograma #	Aditivo	% de pérdida de peso total
1	Aditivo 1	2.28 %
2	Aditivo 2	2.218 %
3	Aditivo 3	2.029 %
4	Aditivo 4	2.123 %
5	Aditivo 5	1.454 %
6	Aditivo 6	1.144 %
7	Aditivo 7	1.04 %
8	Aditivo 2 S/A	1.954 %

### 5.3.2. TITULACIÓN DE LOS GRUPOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

El contenido de MAH que reaccionó y que se injerto con el polietileno de alta densidad también se determinó por la titulación de los grupos ácidos carboxílicos provenientes de la hidrólisis del MAH para compararlo con el porcentaje de MAH que reaccionó con PEAD calculado por el método de termogravimetría, se calculó el número ácido de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Se puso a reflujo hasta disolver 0.5 a 0.7 g de PEAD modificado con MAH en 50 ml de xileno saturado con agua.
- Se agregó como indicador 3 a 4 gotas de azul de timol al 1 % de DMI.
- Se titulo la solución caliente con 0.05 N de KOH en solución etanolica.
- Se adiciono 0.5 a 1 ml de KOH en exceso.
- Se retrotitulo con HCl isopropanolico 0.05 N, deteniéndose la titulación cuando viró de azul profundo a amarillo, el color amarillo de la solución valorada, debe persistir por un minuto, tiempo necesario para asegurar que el exceso de KOH fue retrotitulado.

La determinación del número ácido y el porcentaje de MAH que reaccionó se calcula de acuerdo con las ecuaciones 5.4 y 5.5 [1]:

$$No. \acute{a}cido \left( \frac{mg \text{ KOH}}{g \text{ PEAD}} \right) = \frac{(ml \text{ KOH} * N \text{ KOH} - ml \text{ HCl} * N \text{ HCl}) PM \text{ KOH}}{g \text{ muestra}} \quad (5.4)$$

$$\% \text{ de MAH que reacciona} = \frac{No. \acute{a}cido \left( \frac{mg \text{ KOH}}{g \text{ PEAD}} \right) * PM \text{ MAH}}{2 * 561} \quad (5.5)$$

El resultado del porcentaje de MAH que reacciona con PEAD por titulación de los grupos ácidos carboxílicos para 0.3064 g de PEAD modificado con MAH, 1.5 ml de KOH y 0.3 ml de HCl fue de 0.9595 %.

Al comparar los resultados obtenidos del porcentaje de MAH que reacciona con PEAD de los métodos de termogravimetría y de titulación de los grupos ácidos carboxílicos, se encontró que la cantidad de MAH que reaccionó de estos métodos solo tiene una diferencia de 0.0845 %, ya que la termogravimetría obtuvo un resultado de 1.044 % de la reacción de MAH en forma de injerto y entrecruzamiento y la titulación de los grupos ácidos carboxílicos de 0.9595 % de la reacción en forma de injerto, siendo para el propósito del trabajo esta diferencia pequeña, ya que se requiere solo la cantidad de anhídrido maleico que reaccionó con el PEAD que tuvo las mejores propiedades mecánicas y reológicas en la muestra; siendo satisfactorio los dos métodos pero más rápido el de termogravimetría.



### 5.4. ESTUDIO REOLÓGICO

Probamos la viscosidad que tienen las muestras cuando se les aplica un flujo de corte (viscosidad versus rapidez de deformacion al corte). La viscosidad disminuye al aumentar la rapidez de corte; esto mismo pasa en un extrusor al aumentar las RPM del husillo, disminuye la viscosidad y el polímero tiene un mayor flujo siendo más difícil de procesar.

Las pruebas se hicieron a 270°C con platos paralelos de 25 mm de diámetro, la Tabla 5.4 muestra las mezclas a las cuales se les hicieron las pruebas de PET-aditivo con arcilla de la Figura 5.3.

Tabla 5.4: Mezclas para el reómetro de PET- aditivo c/arcilla.

Mezcla (compuestos)	Concentración del aditivo (phr)
PET-aditivo1 c/arcilla	3
PET-aditivo2 c/arcilla	3
PET-aditivo3 c/arcilla	3
PET-aditivo4 c/arcilla	3
PET-aditivo5 c/arcilla	3
PET-aditivo6 c/arcilla	3
PET-aditivo7 c/arcilla	3
PET-PEAD virgen	3

La Figura 5.3 presenta los resultados de la viscosidad cortante versus la rapidez de corte de las mezclas de la Tabla 5.4 de PET y 3 phr de los diferentes aditivos c/arcilla. La curva marcada como con un triangulo lleno negro es la mezcla de PET y 3 phr de PEAD sin aditivo.

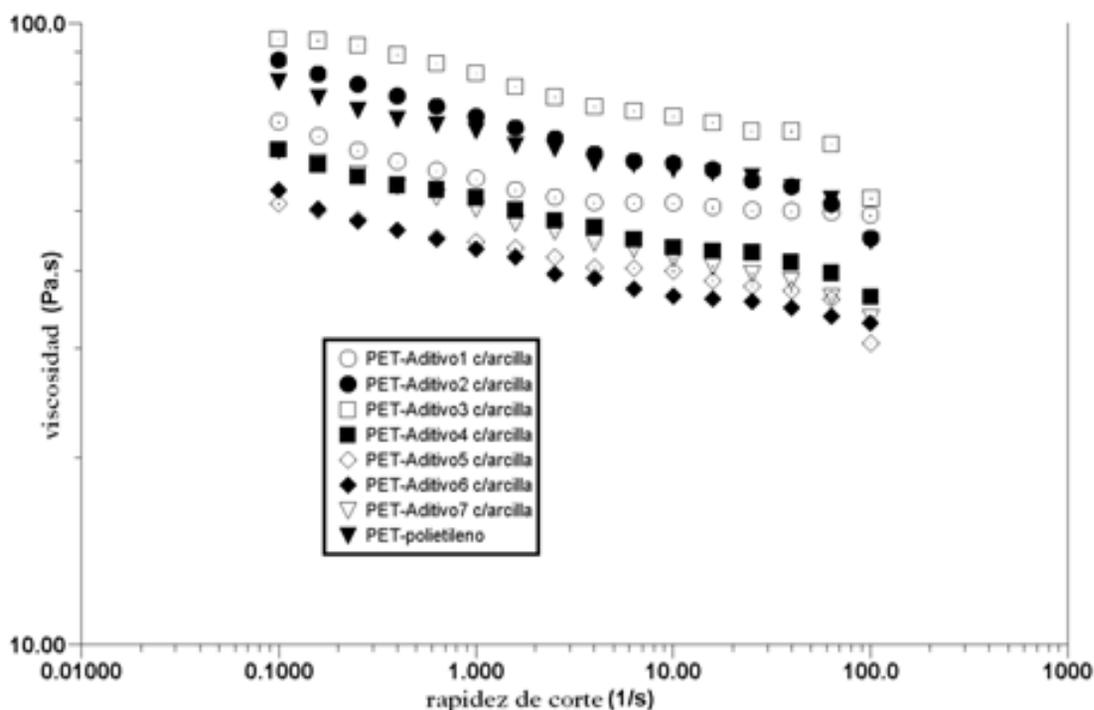


Figura 5.3: Reograma de viscosidad cortante versus la rapidez de corte de las mezclas PET-aditivo c/arcilla de la tabla 5.4



## CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede apreciar, el PET-aditivo 3 c/arcilla es el que presenta la mayor viscosidad en todo el rango de rapidez de corte. De acuerdo a las propiedades mecánicas a tensión las formulaciones PET-aditivos 2 y 4 tienen las mejores propiedades. Por otro lado, de acuerdo al estudio reológico el aditivo 3 presenta la mayor viscosidad de todas las formulaciones de aditivos extendedores.

Las formulaciones PET-aditivo 5, 6 y 7 c/arcilla mostraron viscosidades y propiedades mecánicas inferiores a las formulaciones PET-aditivo 3, 2 y 4 c/arcilla, se nota claramente que a un cierto rango de concentraciones las propiedades reológicas como mecánicas se ven mejoradas. Estas mezclas fueron las que mayor viscosidad obtuvieron y mejores propiedades de tensión e impacto de la tabla 5.1; por ejemplo en la tenacidad que fue una de las propiedades mecánicas que más varió la mezcla PET-aditivo 2 c/arcilla tuvo una tenacidad de 77 MPa y la mezcla PET-aditivo 7 c/arcilla de 1.6 MPa y en el reograma de la Figura 5.3 la mezcla de PET-aditivo 2 c/arcilla obtuvo una mejor viscosidad que la PET-aditivo 7 c/arcilla.

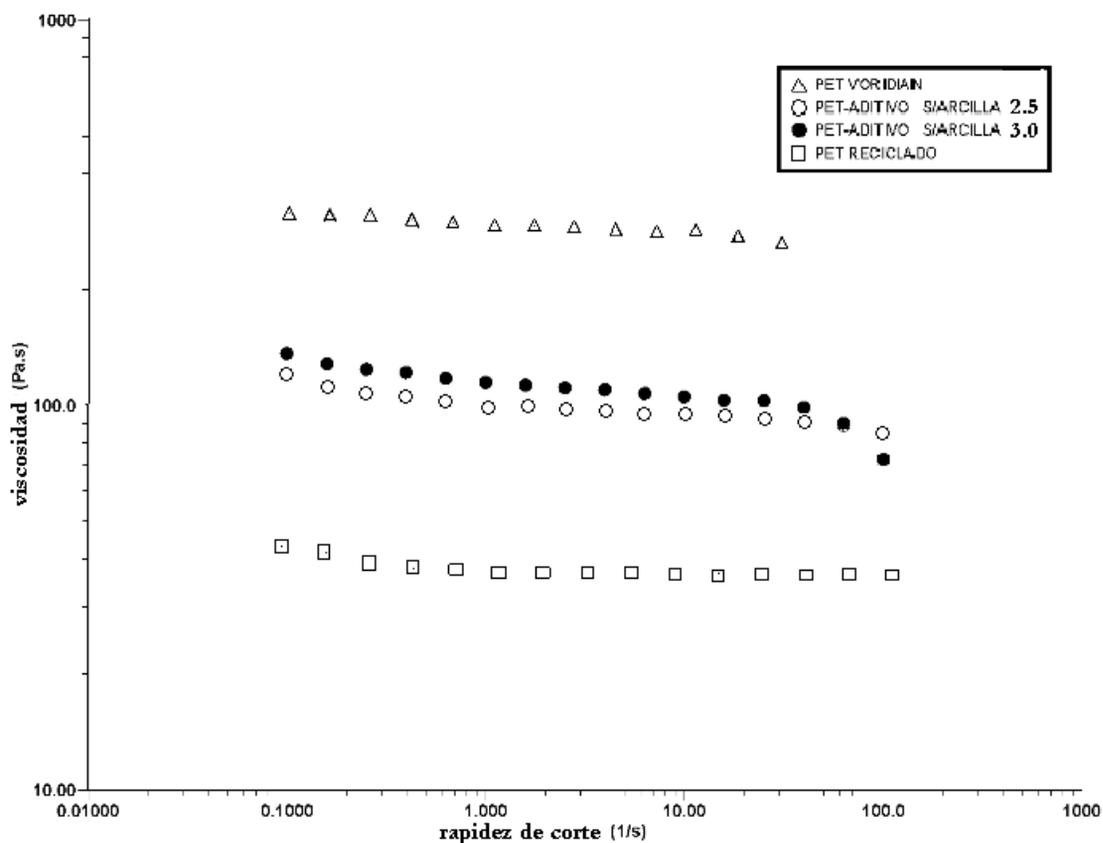
Además, se hicieron mezclas de PET-aditivo 2 s/arcilla y PET reciclado para comparar los resultados con los del PET-aditivos c/arcilla, Figura 5.4 y Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Mezclas en el reograma de la Figura 5.4

Mezcla (compuestos)	Concentración del aditivo (phr)
PET virgiano virgen	-
PET-aditivo2 s/arcilla	2.5
PET-aditivo2 s/arcilla	3.0
PET reciclado	-

En el reograma de la figura 5.4 se muestra la viscosidad cortante versus la rapidez de corte para conocer el efecto de la concentración de PET-aditivo 2 s/arcilla y poder así compararlo con PET virgen y PET reciclado. Se decidió utilizar la concentración PET con aditivo2 s/arcilla por que fue la mezcla con mejores propiedades de tensión e impacto, se formuló sin arcilla por el efecto nucleante de ésta, y así también comprobar si la arcilla afecta a la viscosidad. Las concentraciones 2.5 y 3.0 phr de aditivo de la mezcla PET-aditivo2 s/arcilla fueron las que presentaron mejores resultados en las pruebas de impacto, por eso se decidió utilizar estas concentraciones (ver Tabla 5.8).

En el reograma de la Figura 5.4 las viscosidades de las formulaciones PET-aditivo 2.5 y 3.0 phr están por debajo de la del PET virgen, pero están por encima del PET Reciclado; este último tiene una viscosidad a 0.1 1/s de cerca de 35 Pa.s, en cambio las formulaciones de PET-aditivo 2.5 y 3.0 phr llegaron a la misma velocidad de corte hasta cerca de 105 Pa.s, estas últimas viscosidades son aun mayores que las formulaciones PET-aditivo 2 c/arcilla que a 0.1 1/s tiene 90 Pa.s y la de PET-aditivo 3 c/arcilla que llego a 95 Pa.s del reograma de la Figura 5.3. Esto comprueba la hipótesis del efecto de la arcilla en las propiedades de las mezclas.



27/05/2008

Figura 5.4: Reograma de viscosidad cortante vs rapidez de corte de las mezclas de la Tabla 5.5.

## 5.5. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ADITIVO 2 SIN ARCILLA EN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE TENSION E IMPACTO PARA EL PET

Para determinar el efecto de la arcilla en el sistema, se realizaron varias mezclas variando la concentración del aditivo 2 s/arcilla en el PET. Se comparó el efecto de la arcilla en las mezclas de PET-aditivo 2 c/arcilla y PET-aditivo 2 s/arcilla, ver Tabla 5.7.

### 5.5.1. CONCENTRACIONES DE LAS MEZCLAS CON ADITIVO 2 S/ARCILLA

Las concentraciones de las mezclas se muestran en la Tabla 5.6.



Tabla 5.6: Concentraciones del PET-aditivo 2 s/arcilla.

Mezcla	Concentración de Aditivo 2 s/arcilla (phr)	
1	PET-aditivo 2 s/arcilla	0.5
2	PET-aditivo 2 s/arcilla	1.0
3	PET-aditivo 2 s/arcilla	1.5
4	PET-aditivo 2 s/arcilla	2.0
5	PET-aditivo 2 s/arcilla	2.5
6	PET-aditivo 2 s/arcilla	3.0
7	PET-aditivo 2 s/arcilla	3.5
8	PET-aditivo 2 s/arcilla	4.0
9	PET-aditivo 2 s/arcilla	4.5
10	PET-aditivo 2 s/arcilla	5.0
11	PET virgen	0.0

### 5.5.2. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS CON ADITIVO2 S/ARCILLA

Se evaluó el efecto del extendedor en las propiedades térmicas (DSC) del PET virgen a 270°C. En la Tabla 5.7 se presentan los resultados.

Tabla 5.7: Propiedades térmicas de las concentraciones de la Tabla 5.6 a 270 °C.

PET-Aditivo2 s/a	Concentracion PET-aditivo2 s/a (phr)	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	cristalinidad (%)
1	PET-aditivo 2 s/arcilla	80.7	257.7	30.82	26.2
2	PET-aditivo 2 s/arcilla	84.9	255.7	28.66	24.4
3	PET-aditivo 2 s/arcilla	78	253.3	27.19	23.1
4	PET-aditivo 2 s/arcilla	73.1	257.7	27.84	23.7
5	PET-aditivo 2 s/arcilla	73.3	253.7	25.72	21.9
6	PET-aditivo 2 s/arcilla	76.9	256.3	25.97	22.1
7	PET-aditivo 2 s/arcilla	76.1	257	35.24	30.0
8	PET-aditivo 2 s/arcilla	72.2	254.7	28.81	24.5
9	PET-aditivo 2 s/arcilla	71.5	257.5	30.23	25.7
10	PET-aditivo 2 s/arcilla	75.3	259	27.16	23.1
11	PET virgen	78.8	254.4	35.75	30.4
12	PET-aditivo2 con arcilla	75.3	255.6	37.88	32.2

La formulación 12 corresponde a PET+ aditivo 2 que contiene 0.7 % de arcilla. En ésta, como se aprecia el porcentaje de cristalinidad aumenta debido al efecto nucleante de la arcilla.

El uso de un extendedor de cadena sin arcilla produce una menor cristalinidad en la mayoría de las mezclas. Sólo una de ellas no tuvo alteraciones importantes, la mezcla 7 con 3.5 phr de aditivo 2 formulado sin arcilla. Las demas disminuyeron su cristalinidad.

El efecto nucleante de la arcilla se aprecia en el % de cristalinidad, las mezclas del 1 al 10 tienen una menor cristalinidad que la mezcla 12 PET-aditivo2 con arcilla, esto también afecta las propiedades de impacto (Tabla 5.8) en donde los resultados más altos de cristalinidad produjeron resistencias al impacto bajas, como en la mezcla 7 PET-aditivo 2 s/arcilla 3.5 phr.



Las  $T_g$  de las formulaciones 1 y 2 son más altas que la del PET virgen se considera que es debido a la menor movilidad de los segmentos moleculares debido a que los hidroxilos terminales de las moléculas de PET han tenido una mayor interacción con los grupos anhídridos del extendedor creando ramificaciones.

Por el contrario, la disminución se atribuye a cadenas más lineales no ramificadas, mientras cuanto más flexible sea la cadena principal, mayor podrá ser el movimiento del polímero y más baja será su  $T_g$ .

### 5.5.3. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE TENSIÓN DE LAS MEZCLAS DE PET CON ADITIVO2 S/ARCILLA

Los resultados de la determinación del efecto de la concentración del aditivo en el PET se muestran en la Tabla 5.8. El aditivo se formuló sin arcilla para evitar el efecto nucleante de la misma.

Tabla 5.8: Resultados de las pruebas de tensión e impacto aplicados a las concentraciones PET-aditivo 2 s/arcilla de la Tabla 5.6.

PET-Aditivo2 S/Arcilla	Concen- tración PET- Aditivo2 S/A (phr)	Tensión carga max. (MPa)	tensión fractura (MPa)	Modulo de Young (MPa)	Tenacidad (MPa)	Deformación fractura (%)	Res. Impacto izod (J/m)
1 PET-aditivo2 s/arcilla	0.5	62	23	1141	97	394	86
2 PET-aditivo2 s/arcilla	1.0	60.1	26.3	1168	128	500	77
3 PET-aditivo2 s/arcilla	1.5	59.3	27.6	1186	135	521	76
4 PET-aditivo2 s/arcilla	2.0	58.6	24.7	1166	99	393	84
5 PET-aditivo2 s/arcilla	2.5	59.4	23.7	1163	94	375	97
6 PET-aditivo2 s/arcilla	3.0	60.1	31	1151	123	490	90
7 PET-aditivo2 s/arcilla	3.5	58.6	20.5	1133	33	134	61
8 PET-aditivo2 s/arcilla	4.0	58.7	20.5	1136	41	167	57
9 PET-aditivo2 s/arcilla	4.5	57.8	21.6	1124	31	120	95
10 PET-aditivo2 s/arcilla	5.0	57.1	20.9	1114	3.83	13.5	73
11 PET virgen		52	20.5	1139	130	497	72

Las formulaciones de PET-aditivo 2 s/arcilla 2, 3, 4, 5 y 6 tienen las mejores propiedades de tensión como de impacto comparado con las de PET virgen. Las mezclas PET-aditivo 2 s/arcilla 7, 8, 9 y 10 sufrieron una disminución en sus propiedades comparados con las del PET virgen; estos se debe que a concentraciones altas, el MAH degrada al polímero afectando sus propiedades mecánicas negativamente, aunque hay un caso especial en la formulación 9 en donde su resistencia al impacto es alta siendo sus otras propiedades bajas.



La formulación que mejor resultado mostró en impacto fue la de PET-aditivo 2 s/arcilla mezcla 5 con 97 J/m, siendo más alta que las del PET-aditivo 2 c/arcilla que tuvo 80 J/m (Tabla 5.1) y PET virgen 72 J/m. La mezcla PET-aditivo 2 s/arcilla 6 también obtuvo muy buenos resultados en impacto con 90 J/m.

En tensión la mezcla 6 tuvo una mejora en deformación a la fractura en comparación con PET-aditivo 2 c/arcilla de un 221 % a 490 %, esta mezcla obtuvo las mejores propiedades de tensión en general, la mezcla 3 también obtuvo buenos resultados en tensión, pero no así en impacto.

Para obtener la mejor mezcla para procesamiento hay que valorar qué requerimientos necesita el producto final entre tensión e impacto.

## 5.6. MORFOLOGÍA

Las imágenes de las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7 del microscopio electrónico muestran la morfología de la parte fracturada de diferentes mezclas de PET-Aditivo 2 s/arcilla y de PET virgen que fueron sometidas a pruebas de impacto Izod. Estas imágenes se tomaron para comparar el mecanismo de fractura, la resolución fue de 500X.

En el mecanismo de fractura no hay grandes cambios mostrados en su morfología, esto se aprecia en que las tres micrografías tienen pequeñas diferencias en su estructura mostrando desniveles muy parecidos.

La formulación que mayor energía requirió para fracturarse fue la de PET-Aditivo 2 s/arcilla 2.5 phr que tuvo 97 J/m, en la Figura 5.7, en la formulación PET-Aditivo 2 s/arcilla 3.0 phr se nota que la muestra tiene poros; pero esto se debe al procesamiento de la mezcla y no al mecanismo de fractura; a este fenómeno se le llama cavitación y afecta a las propiedades de tensión e impacto, esta formulación requirió 90 J/m para fracturarse, una cantidad menor que la muestra PET-Aditivo 2 s/arcilla 2.5 phr.

Estos resultados explican por que la muestra PET-Aditivo 2 s/arcilla 3.0 phr tiene buenos resultados de tensión y de viscosidad (Figura 5.4), mejores que la formulación PET-Aditivo 2 s/arcilla 2.5 phr; pero resultados de impacto inferiores a esta última.

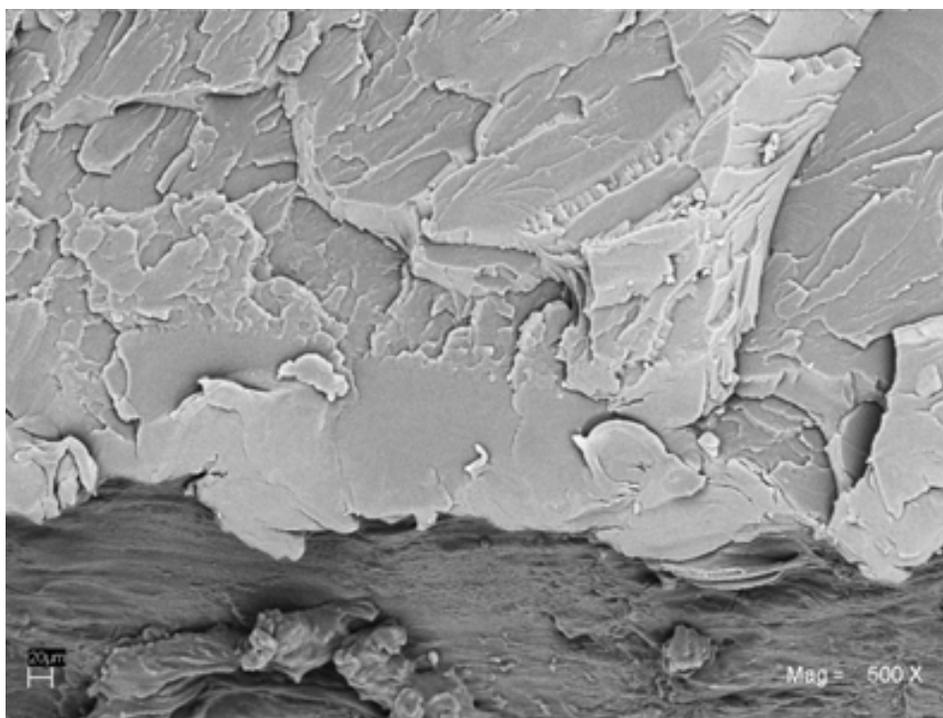


Figura 5.5: PET virgen 500X, mezcla 11 de la Tabla 5.6.

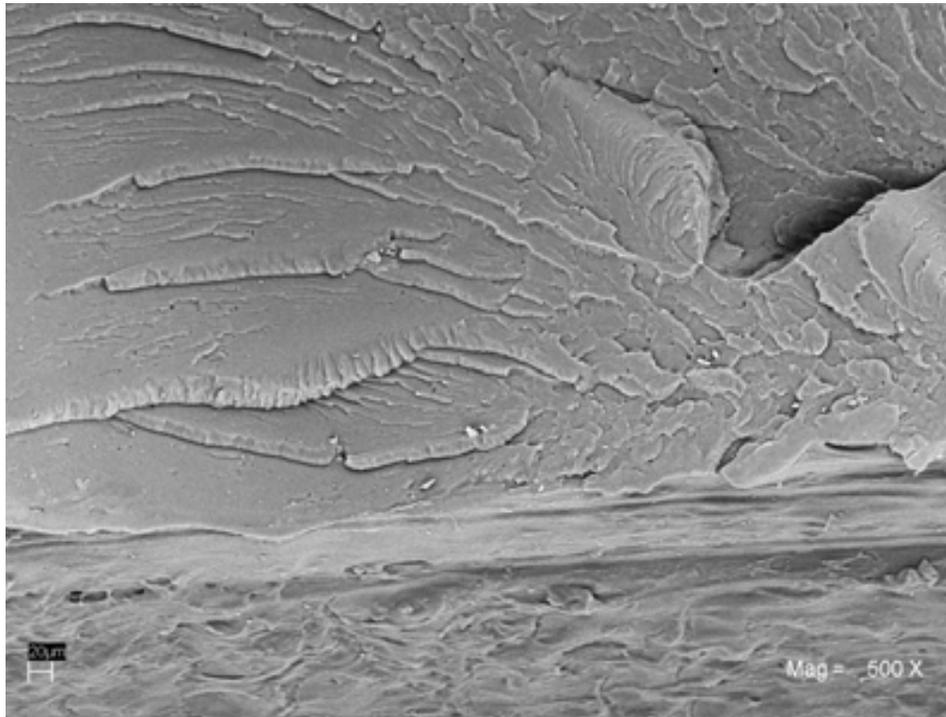


Figura 5.6: PET-Aditivo 2 s/arcilla 2.5 phr 500X, mezcla 5 de la Tabla 5.6.

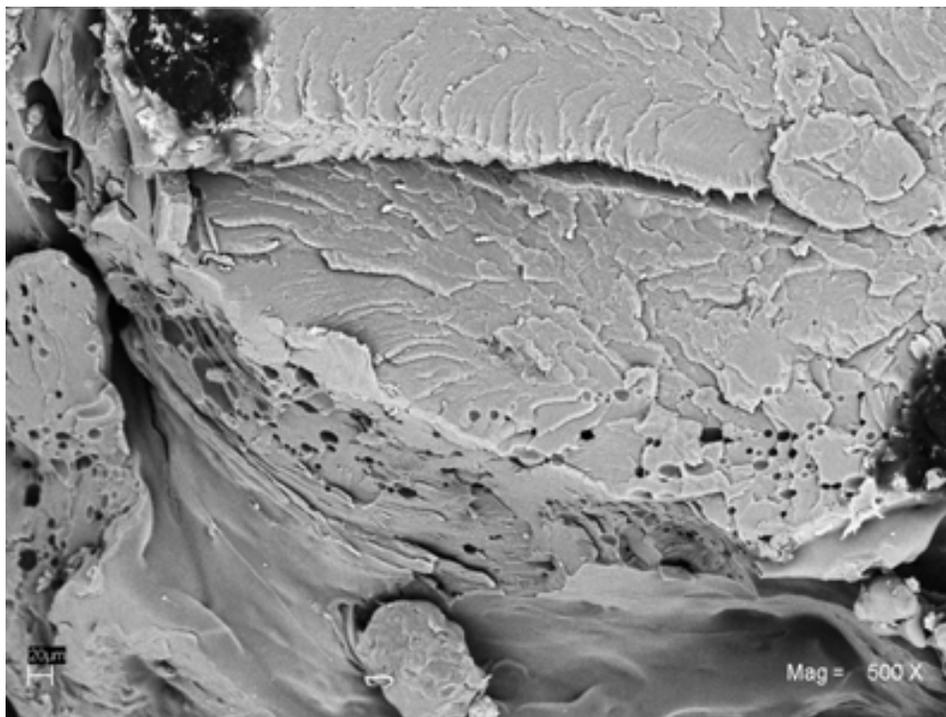


Figura 5.7: PET-Aditivo 2 s/arcilla 3.0 phr 500X, mezcla 6 de la Tabla 5.6.



## 5.7. COSTOS

Este extendedor de cadena se usa en bajas concentraciones lo que es un beneficio económico ya que con 3 phr se puede procesar PET y PET reciclado, por medio de una simple extrusión sin la necesidad de vacío o catalizadores. En el proceso de reciclado del PET, el uso de un producto de fácil aplicación puede ser muy útil a nivel industrial. Al usar un producto reciclado los costos de materia prima se disminuyen, además de tener un beneficio ecológico. Por esto, los beneficios, económico como ecológico son inherentes en el proceso de extensión de cadena.

La siguiente es una lista de precios de los compuestos utilizados en la elaboración del extendedor de cadena<sup>1</sup>:

- Politeleno de alta densidad: Insumos internacionales, Av. Refinería azcapotzalco No. 222 Col. San Martín Xochinahuac, TEL: 53 18 66 11 al 18, [www.insumosinternacionales.com](http://www.insumosinternacionales.com), Costo: 1.61 USD. + IVA por kg Presentación. Bulto de 25 kg.
- Anhídrido Maleico: Meyer Van, Av. Henry Ford No. 38, Col. Fracc. Ind. San Javi Tlanepantla, Edo. Mex. TEL: 53 01 57 66, 53 100213, [www.eqonmeyer.com.mx](http://www.eqonmeyer.com.mx), costo. 2.6 USD. + IVA. por kg Presentación bulto de 25 kg.  
Química Vaid, Cayetano Andrade No. 400, Col Santa Martha Acatitla, Iztapalapa, Tel. 2455 7979, [www.quimicavaid.com.mx](http://www.quimicavaid.com.mx). Precio: 2.19 USD. + IVA. por kg Presentacion: bulto de 25 kg.
- Peróxido de Benzoilo: Sudelim, Calle Francisco Villa s/n, Col. San Francisco Xalostoc, Edo. Mex. Tel: 5569 433, 5790 2141, [www.sudelim.com.mx](http://www.sudelim.com.mx). Precio 11.98 USD. + IVA. por kg Presentacion: cajas de 10 kg.

Estos compuestos se encuentran en México pudiendo comprarse en pequeñas cantidades o al mayoreo que es una ventaja para la pequeña empresa. Sin embargo, aunque se compran en México se cotizan en dólares que es una desventaja por ser susceptibles al cambio del precio de éste.

Tabla 5.9: Costo del extendedor por Kg en pesos.

	\$/Kg	phr	\$/Kg
PEAD	18	100	18
MAH	29	3	0.87
BPO	132	0.2	0.264
Procesamiento			6.00
Costo total			25.13

Tabla 5.10: Costo del PET-extendedor de cadena por Kg en pesos.

	\$/Kg	phr	\$/Kg
PET reciclado	5.00	100	5
Extendedor de cadena	25	3	0.75
Costo total			5.75

<sup>1</sup>Estos precios se pueden mejorar, comprando por volumen.

## Capítulo 6

# CONCLUSIONES

Las mejores condiciones de procesamiento en el extrusor para la fabricación del extendedor de cadena con y sin arcilla fueron 90 RPM con un perfil de temperaturas de: Alimentación=115°C. Compresión=220°C. Dosificación=250°C. Dado=235°C.

Las condiciones de proceso en el extrusor para el procesamiento de la mezcla PET-extendedor de cadena con y sin arcilla fueron: Alimentación=250°C. Compresión=260°C. Dosificación=270°C. Dado=265°C. La velocidad del husillo fue de 90 RPM y el tiempo de residencia promedio fue aproximadamente de 83 s para el PET-extendedor de cadena con arcilla.

Las temperaturas de inyección para las mezclas con y sin arcilla fueron: temperatura en la zona de alimentación=245°C, temperatura en la zona de compresión=255°C, temperatura en la zona de dosificación=255°C y en la boquilla =240°C

El objetivo principal de obtener nanocompuestos de poli(tereftalato de etileno) y arcilla fue difícil de alcanzar ya que el uso del PET para la fabricación de nanocompuestos se complica demasiado al ser un polímero con tendencia a cristalizar, la arcilla genera puntos de nucleación con la adición de cantidades mayores a 1 phr presentando problemas en el procesado.

El efecto nucleante de la arcilla aumenta el porcentaje de cristalinidad afectando la resistencia al impacto negativamente; el uso de un extendedor de cadena sin arcilla evita este efecto.

Considerando las propiedades mecánicas (tensión e impacto) y reológicas, las mejores formulaciones de extendedores con arcilla base polietileno corresponden a la concentración 2 con 3 phr de anhídrido maleico, 0.2 phr de peróxido de benzoilo y 60 phr de bentonita y la concentración 4 con 6 phr de anhídrido maleico, 0.4 de peróxido de benzoilo y 60 phr de bentonita. De acuerdo al estudio reológico la formulación de extendedor que produjo la mayor viscosidad fue el denominado aditivo 3 que contiene 4.5 phr de anhídrido maleico, 0.3 de peróxido de benzoilo y 60 phr de bentonita.

El aumento de la viscosidad de fundido y mejoramiento de las propiedades térmicas y mecánicas del PET por medio de un extendedor de cadena se cumplió. Esto se logró mediante la fabricación de un extendedor de cadena sin arcilla.

La valoración del efecto de la concentración del extendedor de cadena sin arcilla en el PET mostró que la mejor concentración del extendedor de cadena sin arcilla fue la mezcla PET aditivo 2 s/arcilla que contiene 3 phr de anhídrido maleico y 0.2 phr de peróxido de benzoilo en su concentración de 2.5 phr, ya que obtuvo los mejores resultados de propiedades de impacto y tensión.

La mezcla PET aditivo 2 s/arcilla a 3.0 phr presentó incremento de viscosidad en la pruebas reológicas. Esta última formulación aunque presentó mejor viscosidad los resultados de impacto y tensión no fueron los mejores debido a la cavitación por el procesamiento.



La cantidad necesaria de injerto de MAH para realizar el extendedor de cadena sin arcilla (formulación 2) fue de 1.044 % de anhídrido maleico injertado en polietileno de alta densidad. Esta cantidad es la requerida para que la mezcla PET-extendedor sin arcilla tenga las propiedades necesarias.

El costo de fabricar el extendedor de cadena es de \$25.13 pesos y el de procesarlo con el PET reciclado para su extensión de cadena es de \$5.75 pesos, los beneficios económicos y ecológicos son notorios al hacer un proceso de extensión de cadena.

Se puede concluir que hay un rango de concentraciones en donde las propiedades se ven mejoradas; en el extendedor de cadena con arcilla las mejores concentraciones fueron las denominadas PET-aditivo 2,3 y 4 al obtener las mejores propiedades de tensión e impacto Tabla 5.1, al evaluar el efecto de la concentración del aditivo 2 sin arcilla en el PET se encontró que las mejores formulaciones fueron las denominadas PET-aditivo2 s/arcilla concentración 2.0, 2.5 y 3.0 phr según sus propiedades mecánicas de tensión e impacto.

El efecto del extendedor hace posible procesar PET que ha sido sometido a procesos de transformación y obtener beneficios a nivel industrial.

## **6.1. TRABAJO A FUTURO**

La resistencia al jalado es uno de los estudios que se podrían llevar a cabo a futuro para poder procesar ciertos productos con mayores requerimientos, como tubo y lámina.

Es necesario profundizar en el conocimiento de esta clase de materiales para conocer el mecanismo por el cual se presenta el fenómeno de reforzamiento y cambio de conducta en el estado fundido.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gaylord N, Mehta R, Kumar V, Tazi M High Density Polyethylene-g-Maleic Anhydride Preparation in Presence of Electron Donors. *J. Appl. Polym. Sci.* 1989; 38: 359-371.
- [2] Gaylord N, Mehta R, Mohan DR, Kumar V Maleation of Linear Low-Density Polyethylene by Reactive Processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 44: 1992;1941-1949.
- [3] Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Prog. Polym. Sci.* 1999 24 81-142.
- [4] Bettini S.H.P, Agnelli J.A.M. Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing. *Polymer Testing* 19. 2000; 3-15
- [5] Hongbo Zhai, Weibing Xu, Hanyang Guo, Zhengfa Zhou, Shijun Shen, Qiusheng Song, Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal* 40. 2004; 2539-2545
- [6] Jo, Won Ho y Park, Chan Dong, y Lee, Moo Sung. Preparación de poliestireno funcionalizado por extrusión reactiva y su mezcla con poliamida 6. Elsevier Science, *Polymer*, 1996; Vol. 37, No. 9. pp 2548-2590.
- [7] Dimitrova, T.L. y F.P., La Mantia. La compatibilización de mezclas PET/HDPE a través de una clase nueva de copoliésteres. Elsevier Science. Febrero del 2000; Vol.41, No. 1. pp. 4817-4824.
- [8] L. Incarnato, P. Scarfato, L. Di Maio, D. Acierno. "Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion". *Polymer* 41 (2000) 6825-6831.
- [9] Bikiaris DN, Karayannidis GP. Chain extension of polyesters PET and PBT with N,N0-bis(glycidyl ester) pyromellitimides. *J Polym Sci Pt A, Polym Chem* 1995;33:1705-14.
- [10] Firas, A., & Dumitru, P. Recycling of PET. *European Polymer Journal* 2005 41, 1453-1477.
- [11] Inata H, Matsumura S. Chain extenders for polyesters I. Addition type chain extenders reactive with carboxyl end group of polyesters. *J Appl Polym Sci* 1985;30:3325-37.
- [12] Cardi N, Po R, Giannotta G. Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2-bis(2-oxazoline). *J Appl Polym Sci* 1993;50:1501-9.
- [13] Akkapeddi MK, Gervasi J. Chain Extension of PET and Nylon in an Extruder, *Polymer Preparation, ACS Division of Polymer Chemistry Meeting, Toronto, Canada, 1988;5-11:567-70.*
- [14] Inata H, Matsumura S. Chain extenders for polyesters IV. Properties of the polyesters chain extended by 2,2-bis(2-oxazoline). *J Appl Polym Sci* 1987;33:3069-79.
- [15] Inata H, Matsumura S. Chain extenders for polyesters. II. Reactivities of carboxyl-addition-type chain extenders; bicyclic-imino-ethers. *J Appl Polym Sci* 1986;32:5193-9.



- [16] Inata H, Matsumura S. Chain extenders for polyesters V. Reactivities of hydroxyl-addition-type chain extenders; 2,2-bis(4h-3,1-benzoxazine-4-one). *J Appl Polym Sci* 1987;34:2609-17.
- [17] Inata H, Matsumura S. Chain extenders for polyesters VI. Properties of the polyesters chain extended by 2,2bis(4h-3,1-benzoxazine-4-one). *J Appl Polym Sci* 1987;34:2769-76.
- [18] Bikiaris DN, Karayannidis GP. Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT. *Polym Degrad Stab* 1999;63:213-8.
- [19] Paci M, La Mantia FP. Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethylene terephthalate. *Polym Degrad Stab* 1999;63:11-4.
- [20] Assadi R, Colin X, Verdu J. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. *Polymer* 2004;45:4403-12.
- [21] Po R, Cardi N, Fiocca L, Giannaro A, Giannotta G, Occhillo E. Process for preparing high molecular weight polyethylene-terephthalate from recycled polyethylene terephthalate. USA, US5334065, 1993, [www.patents.ibm.com](http://www.patents.ibm.com).
- [22] Haralabakopoulos AA, Tsiourvas D, Paleos CM. Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides. *J Appl Polym Sci* 1999;71(13):2121-7.
- [23] Carr PL, Davies GR, Feast WJ, Stainton NM, Ward IM. Dielectric and mechanical characterization of aryl ester dendrimer/PET blends. *Polymer* 1996;37(12):2395-401.
- [24] Chang SJ, Chang FC. Characterizations for blends of phosphorus-containing co polyester with polyethylene terephthalate. *Polym Eng Sci* 1998;38(9):1471-81.
- [25] Hong SM, Hwang SS, Yongsok S, Chung IJ, Kim KU. Reactive extrusion of in-situ composite based on PET and LCP blends. *Polym Eng Sci* 1997;37(3).
- [26] Paci M, La Mantia FP. Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate). *Polym Degrad Stab* 1998;61:417-20.
- [27] Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusión". General Electric Research and Development Center, de la enciclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 169. íbid, p. 170.
- [28] Ganzeveld KJ, Janssen LPBM. Twin screw extruders as polymerization reactors for a free radical homo polymerization. *Can J Chem Eng* 1993;71:411-8.
- [29] Rosato D. *Plastics processing data handbook*. (2nd Edition) 1997 London, UK: Chapman and Hall. Chapter 3. p 102-106.
- [30] Xanthos.M. *Reactive Extrusion: Features of Extruder Reactora*. Hanser Publishers. New York. 1992. Chapter 2. p. 246.
- [31] Chenier, P. J. (1992). *Survey of Industrial Chemistry*, (2nd Revised Edition. ed.). VCH Publishers. Chapter 5. p 358.
- [32] Tsai, T. Y. (2000). Polyethylene terephthalate clay nanocomposites. *Polymer clay nanocomposites*, 173-189.
- [33] El maravilloso mundo de los polimeros <http://www.pslc.ws/spanish>. 26/08/2007
- [34] Flores Sotelo Abraham Alfonso, *Instalación y arranque de una planta de soplado de PET*, 2002. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de estudios superiores Cuautitlan, UNAM.



- [35] Saldaña Meza José Aurelio (2006). Proceso de moldeo por inyección, aplicación de polietileno y PET (polietilentereftalato) como materia prima. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de estudios superiores Cuautitlan UNAM. cap.5 pag. 35-36.
- [36] Edge M, Hayes M, Mohammadian M, Allen NS, Jewitt TS, Brems K, Jones K. Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. *Polym Degrad Stab* 1991;32(2):131-53.
- [37] Pawlak A, Pluta M, Morawiec J, Galeski A, Pracella M. Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate). *Eur Polym J* 2000;36:1875-84.
- [38] Giannotta G, Po G, Cardi N. Processing effects on poly(ethylene terephthalate) from bottle scraps. *Polym Eng Sci* 1994;34:1219.
- [39] Seo KS, Cloyd JD. Kinetics of hydrolysis and thermal degradation of polyester melts. *J Appl Polym Sci* 1991; 42:845-50.
- [40] Ravindranath K, Mashelkar RA. Polyethylene terephthalate-chemistry, thermodynamics and transport properties. *Chem Eng Sci* 1986;41:2197-214.
- [41] Austin, George T. Shreve's Chemical Process Industries, 5th Edition. 1984. 1566-1578. McGraw-Hill Book Company.
- [42] Chenier, Philip J., Survey of Industrial Chemistry, 2nd Revised Edition. 1992.356-365. VCH Publishers
- [43] K. Gonsalves, X. Chen. Material Research Society. Simposia proceedings. Warrendale, PA, vol.435, 55. 1996.
- [44] Emmanuel P. Giannelis. *Advance Materials*, 1996 8(1), 29-35.
- [45] Richard, A. Vaia, Klaus. D, Jandt, Edward. J. Kramer.,Emmanuel. P. Giannelis. *Macromolecules*, 1995 28(24), 8080-8085.
- [46] Tie. Lan, Thomas. J. Pinnavaia. 1994 *Chemistry of Materials*. 6(12), 2216-2219.
- [47] L. A. Utraki. Polymeric nanocomposites. Internal report. Industrial Material Institute. National Research Council Canada (IMI-NRC). 2000 Boucherville, Quebec., p.4.
- [48] Peña Tapia, "Análisis y simulación del proceso de extrusión reactiva", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. 1998 Facultad de Química UNAM.
- [49] Vilchis Durán José Fernando "Funcionalización y compatibilización de poliolefinas vía extrusión reactiva" 2006 Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química UNAM.
- [50] Rojas García Jose Manuel, "Estudios del efecto de la estructura de SBR's aniónicos en la modificación de las propiedades de poliestirenos, y de la injercción de anhídrido maleico en SBR's aniónicos vía extrusión reactiva".Tesis de Maestria 1998, Facultad de Química UNAM.
- [51] Moad G, Solomon DH. *The Chemistry of Free Radical Polymerization*. Oxford: Pergamon, 1995. p. 43.
- [52] Bremner T, Rudin A. *J Appl Polym Sci* 1993;49:785-798.
- [53] Yang L, Zhang F, Endo T, Hirotsu T Structural characterization of maleic anhydride grafted polyethylene by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Polymer* 2002 43: 2591-2594.
- [54] Yang L, Zhang F, Endo T, Hirotsu T Microstructure of maleic Anhydride Grafted by High-resolution Solution-State NMR and FTIR Spectroscopy. *Macromolecules* 2003 36: 4709-4718.



## BIBLIOGRAFÍA

---

- [55] Yazdani-Pedram, Mehrdad, Calderon, Katia y Quijada, Raul. “Funcionalización de polipropileno en solución mediante injerto de monometil itaconato”. Bol. Soc. Chil. Quím. [online]. jun. 2000, vol.45, no.2 [citado 13 Mayo 2008], p.269-282. Disponible en la World Wide Web:[http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-16442000000200014&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-16442000000200014&lng=es&nrm=iso). ISSN 0366-1644.
- [56] Berins ML. Plastics engineering handbook of the society of the plastics industry. 1991 New York, USA: Chapman and Hall.
- [57] Xanthos.M. Reactive Extrusión: Features of Extruder Reactora. 1992 Hanser Publishers. New York. p. 246.
- [58] Edith Z. S. Nanocompuestos poliméricos aplicados a válvulas cardiacas. Tesis profesional. Universidad la Salle. México D.F. 2004.
- [59] Martín Membrillo Flores. Producción de nanocompuestos de polietileno de alta densidad y arcillas modificadas por extrusión utilizando un cabezal mezclador estático. 2006. Universidad nacional autónoma de México. Facultad de química.
- [60] Craver, C.D; Provder, t. Polymer Characterización. American Chemical Society. Washington, D.C. 1996.
- [61] Universidad de Alicante. Análisis instrumental. [www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis\\_instrumental/analisis\\_termico/at.html](http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/analisis_termico/at.html)14/11/07
- [62] Romo Guadarrama, A. “Nanocompuestos con polímeros”. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. 2002 Facultad de Química UNAM.
- [63] E. T. Severs. Rheology of Polymers. 1962 Reinhold Publishing Corporation. New York. USA.

## Apéndice A

# TERMINOLOGÍA

### A.1. GLOSARIO

**Amorfos:** Los termoplásticos amorfos se caracterizan por que sus moléculas filamentosas y ramificadas están en completo desorden. Este arreglo molecular permite el paso de la luz, razón por la cual los plásticos amorfos son transparentes ó generalmente translúcidos.

**Bentonita:** Es el término común utilizado para describir el mineral industrial cuyos componentes principales son esmécticas, en su mayoría, Na-montmorillonita y/o Ca-montmorillonita.

**Calorimetría de barrido diferencial (DSC):** Método analítico instrumental térmico en el que se mide la diferencia entre calor absorbido ( $dH/dT$ ) por una muestra de un polímero y una referencia normalizada, basándose en el consumo energético a medida que se aumenta la temperatura.

**Copolímero:** Se le llama así cuando dos tipos de monómeros están unidos en la misma cadena del polímero.

**Copolímero de bloque:** Son dos homopolímeros que están unidos por los extremos, es decir, los monómeros de un solo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómero.

**Copolímero de injerto:** Sucede cuando las cadenas de un polímero formado a partir de un monómero B se encuentran injertadas en una cadena polimérica de un monómero A.

**Cristalinidad:** Se presenta cuando las cadenas del polímero están en forma de láminas ordenadas, presentando un cuerpo opaco impidiendo el paso de la luz por medio de ellas.

**Deformación por estiramiento:** Es la deformación de una probeta de ensayo causada por la aplicación de cargas determinadas. Es la variación de longitud de la muestra dividida por la longitud inicial.

**Desproporcionalización:** Una reacción química en la cual una sustancia es simultáneamente oxidada y reducida, dando dos diferentes productos.

**Dureza:** Es la resistencia de los materiales a ser rayados en su superficie.

**Elongación:** Es la máxima extensión que alcanza un polímero en forma de probeta, hasta llegar el momento de su ruptura, después de someterla a un estiramiento. La medición se reporta en %.

**Entrecruzamiento:** Es el proceso en el cual se produce cuando las cadenas de polímeros individuales se unen entre sí a través de enlaces covalentes, para la formación de una molécula gigante.



**Extrusión Reactiva:** Es el proceso en donde se lleva a cabo el injerto de grupos funcionales a polímeros con una diversidad de reacciones químicas que pueden suceder, con el objetivo de obtener las características deseadas del producto, como son las propiedades físicas, químicas y mecánicas.

**Extrusión:** Es un procesos continuo en el que la resina es fundida por acción de temperatura y fricción, es forzada a pasar por un dado que le proporciona forma definida y enfriada finalmente para evitar deformaciones permanentes. Se fabrican por este proceso: tubos, películas, mangueras, láminas, filamentos y granulos, entre otras cosas.

**Funcionalización:** Es una modificación química de un polímero, en donde se unen grupos funcionales a los polímeros y a la vez confieren sus propiedades físicas y químicas al polímero modificado

**Gel:** Polímero entrecruzado que ha absorbido una gran cantidad de disolvente. Por lo general los polímeros entrecruzados se hinchan apreciablemente cuando absorben disolventes.

**Glicólisis:** Un proceso que rompe largas cadenas de polímeros en cortas cadenas de oligómeros que son re-polimerizadas en polímeros vírgenes.

**Grupo funcional:** Es un átomo o conjunto de átomos que forman parte de una molécula, determinando el comportamiento físico y químico de un grupo de compuestos.

**Hidrólisis:** Es la rotura de las moléculas (degradación) bajo la influencia de agua, catalizado por ácidos y/o bases.

**Hidrofílico:** Que tiene afinidad, atrae, adsorbe agua.

**Hidrofóbico:** Que carece de afinidad por el agua, repele o no adsorbe agua.

**Hojuelas:** Pedazos pequeños de PET que es el resultado de la molienda de botellas usadas.

**Homopolímero:** Es un polímero obtenido de un solo tipo de monómero.

**Injertados:** Polímeros. Son también llamados copolímeros Graft, se obtienen fijando sobre la cadena macromolecular de un polímero, cadenas laterales de un homopolímero. La preparación de los copolímeros injertados se puede realizar utilizando medios químicos, fotoquímicos, radioactivos o incluso mecánicos, para crear sobre una cadena macromolecular, lugares reactivos que serán utilizados para fijar las cadenas laterales del segundo polímero.

**Microscopia de barrido de electrones (SEM):** Técnica que determina las características de la superficie del material, la composición inorgánica de aleaciones, la forma de las partículas y las dimensiones físicas de muestras.

**Montmorillonite:** una arcilla mineral usado a menudo como aditivo. Es un silicato de aluminio capaz de reaccionar con las sustancias tales como magnesio y calcio.

**Monómero:** Molécula que puede reaccionar químicamente para unirse con otras del mismo tipo, llegando a formar una cadena larga de gran peso molecular llamada polímero.

**Nano:** Prefijo que significa  $10^{-9}$  unidades.

**Organofílico:** Que tiene afinidad por los compuestos orgánicos.

**Pirolisis:** La descomposición termal de material orgánico a través de la aplicación de calor en la ausencia de oxígeno.

**PHR:** Partes por cien de resina (phr), por cada 100g de resina se agrega 1g de reactivo.



- Plástico:** Material sintético constituido por macromoléculas obtenidas por polimerización y que tiene la propiedad de ser fácilmente moldeable, además de que puede tomar una forma determinada por medios mecánicos, únicamente auxiliados con una elevación de la temperatura.
- Peróxido:** Compuestos formados por dos oxígenos y que pueden ser utilizados para la funcionalización de poliolefinas.
- Granulación:** Proceso para producir tamaños uniformes de resinas plásticas vírgenes o recicladas. El polímero fundido se fuerza a través de un extrusor, que produce largas cuerdas de resina. Las cuerdas se sumergen en un baño de agua para solidificar y se cortan para hacer los cilindros uniformes.
- Granulos:** Cilindros diminutos de Resina virgen o reciclada que están listos para fundirse.
- Poliolefina:** Las Poliolefinas se utilizan para describir una familia de polímeros, estos polímeros tienen como característica principal el que se derivan de sustancias químicas llamadas olefinas, algunos ejemplos sobre esta familia de polímeros son el polietileno y el polipropileno.
- Reciclaje:** El proceso de recuperación de materiales que se transforman en nuevos productos.
- Radical libre:** Cualquier átomo o molécula (orgánica o inorgánica), extremadamente inestable y que posee en su capa electrónica externa un electrón no apareado con gran poder reactivo.
- Resistencia al impacto:** Es la propiedad que presentan los plásticos a resistir un golpe o prolongar una fractura. También se define como la propiedad de resistir la ruptura física o prolongar una fractura cuando se le aplica una fuerza rápidamente.
- Resistencia a la tensión:** Es la capacidad que presentan los plásticos a oponerse a la deformación, determinándose por la fuerza de tensión por unidad de área. Se define como la máxima carga de tensión por unidad de área que resiste una muestra antes de deformarse.
- Eficiencia de injerto:** Capacidad y virtud de lograr un injerto deseado con el mejor desempeño posible. Cantidad de injertos del monómero en la cadena principal del polímero.
- Oligómeros:** Una molécula constituye un oligómero cuando los radicales asociados son distintos entre sí. Se le llama así a un polímero de bajo peso molecular (alrededor de varios cientos) como para ser considerado como tal.
- Esterificación:** Reacción química entre un ácido carboxílico y un alcohol, con eliminación de una molécula de agua.
- Transferificación:** Los ésteres reaccionan con otros alcoholes en condiciones ácidas o básicas para producir nuevos ésteres a esto se le conoce como transesterificación ya que un éster se transforma en otro.
- Temperatura de transición vítrea:** Temperatura a la cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable.
- Degradación térmica:** Causa de la caída de la viscosidad durante la fusión del polímero para inyectarlo. De ahí que se deba emplear un perfil de temperaturas de moldeo y rapidez de corte adecuadas que permitan la obtención de preformas claras, transparentes y libres de distorsión.
- Degradación hidrolítica:** Pérdida de viscosidad, se debe básicamente a una degradación ocurrida durante el estado de fusión que es donde el agua a niveles superiores de 40 ppm tiene una acción destructiva del polímero.
- Viscosidad:** Es una propiedad de los fluidos que describe el grado de fricción interna en los mismos, esto es lo que impide que se deslicen libremente. También se definen como la resistencia a fluir de un material.



**Viscosidad intrínseca  $\eta$ :** es una medida indirecta del peso molecular, su valor indica el tamaño promedio de las moléculas que definen al polímero.

## A.2. ABREVIATURAS

HDPE ó PEAD	Polietileno de alta densidad
PET	Polietileno tereftalato
PET-R	Polietileno tereftalato reciclado
MAH	Anhídrido maleico
MMT	Arcilla Montmorillonita
BPO	Peróxido de benzoílo
DMT	Dimetiltereftalato
TPA	Ácido tereftálico
EG	Etilenglicol
DEG	Dietilenglicol
PHR	Partes por cien de resina

## Apéndice B

# TERMOGRAMAS ADITIVOS

Gráficas de termogravimetría de las concentraciones de aditivo con arcilla de la Tabla 4.4.

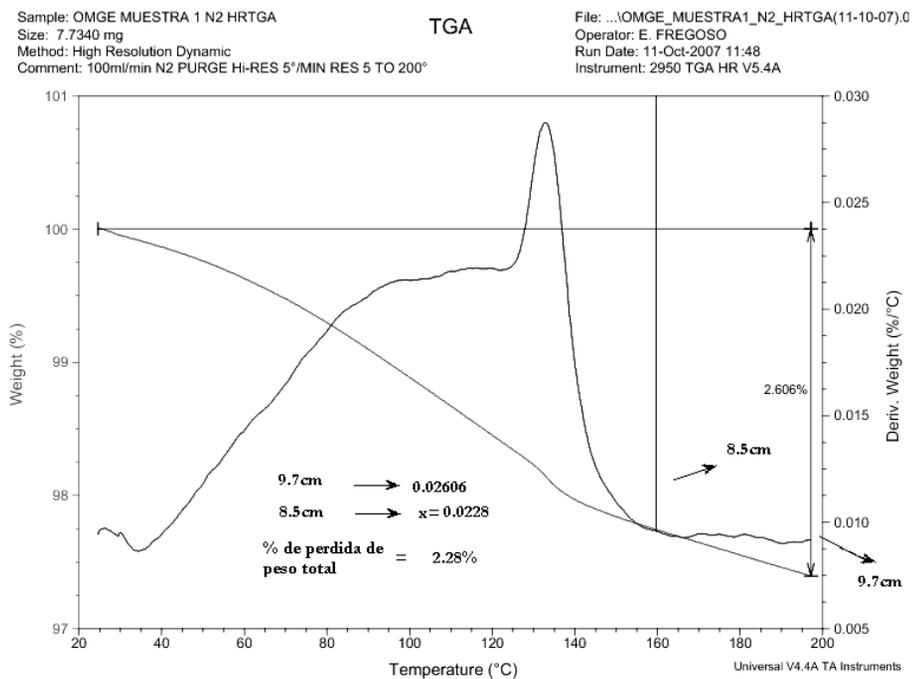


Figura B.1: Aditivo 1.

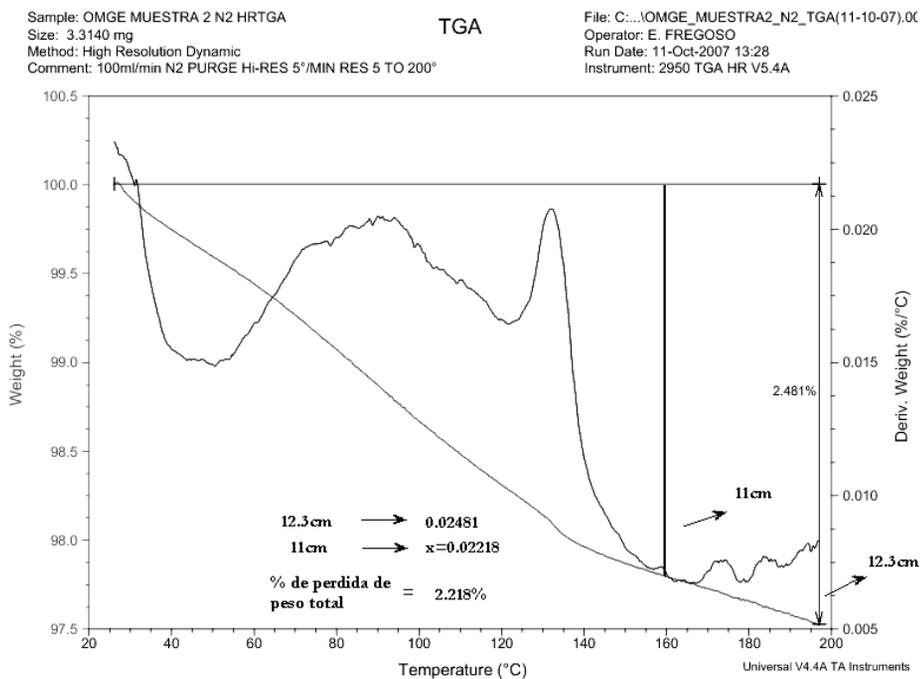


Figura B.2: Aditivo 2

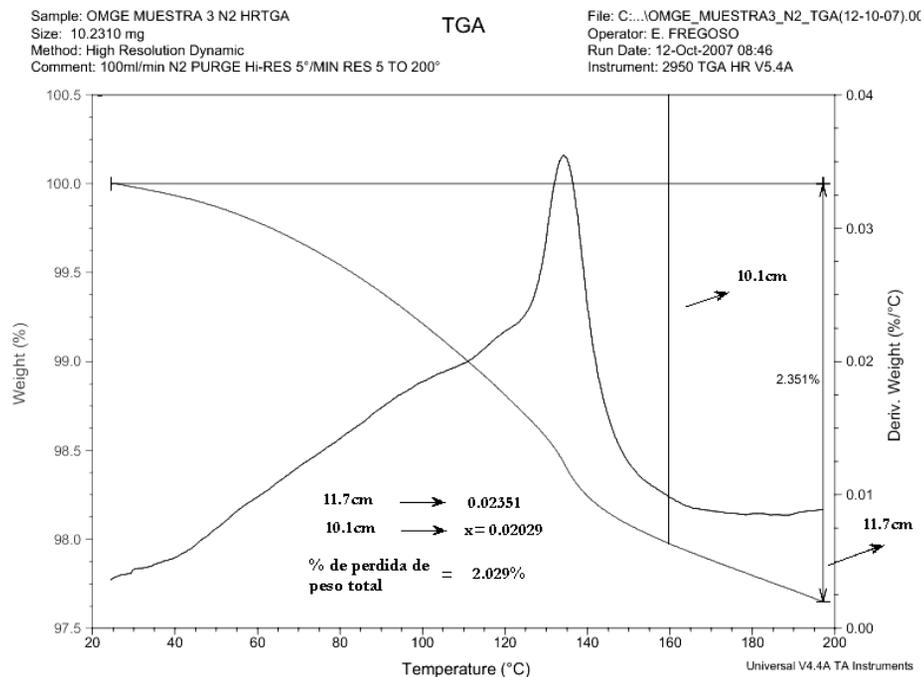


Figura B.3: Aditivo 3.

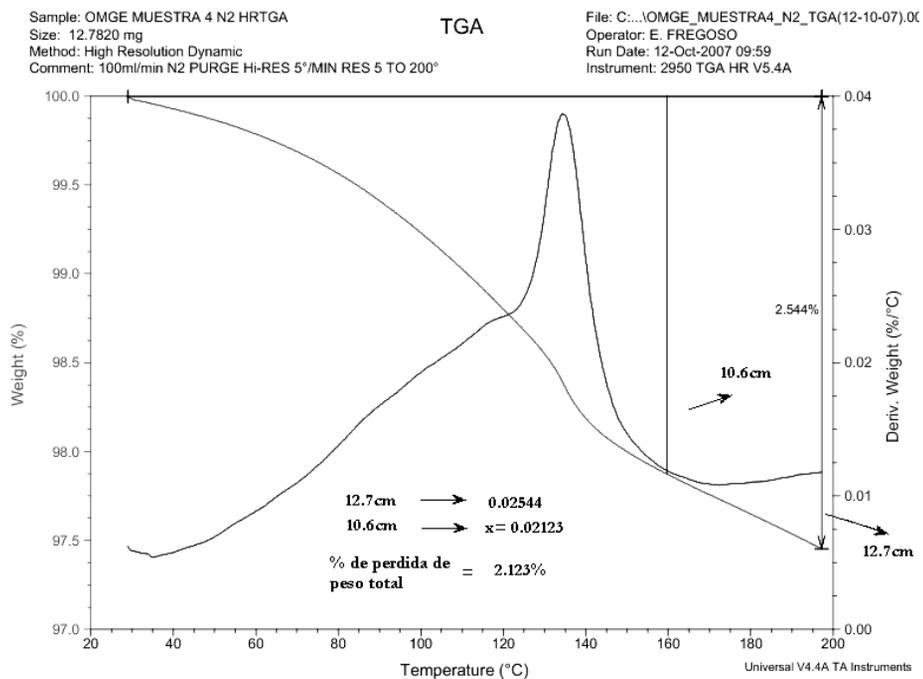


Figura B.4: Aditivo 4.

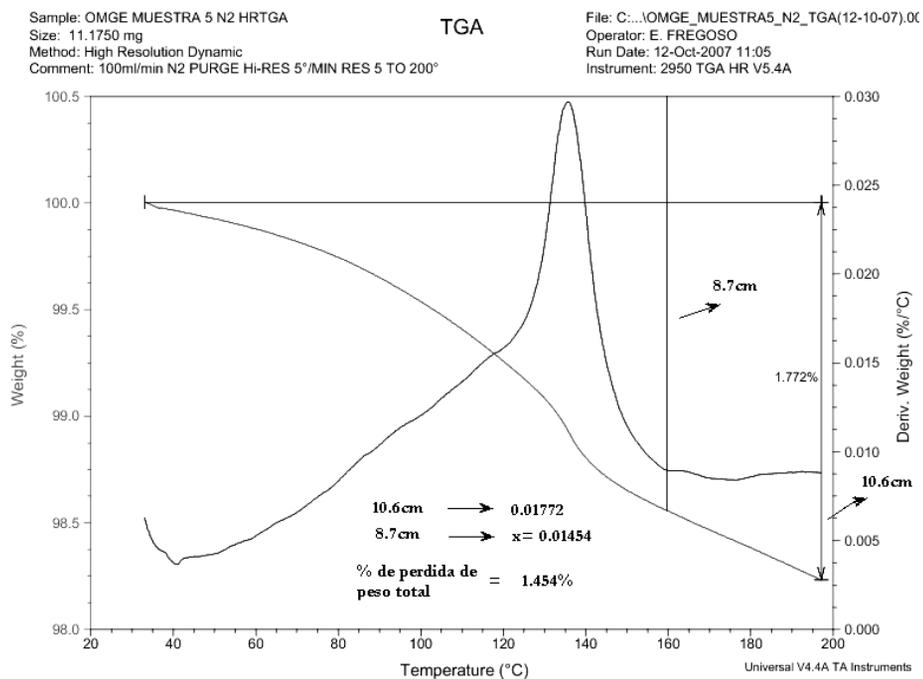


Figura B.5: Aditivo 5.

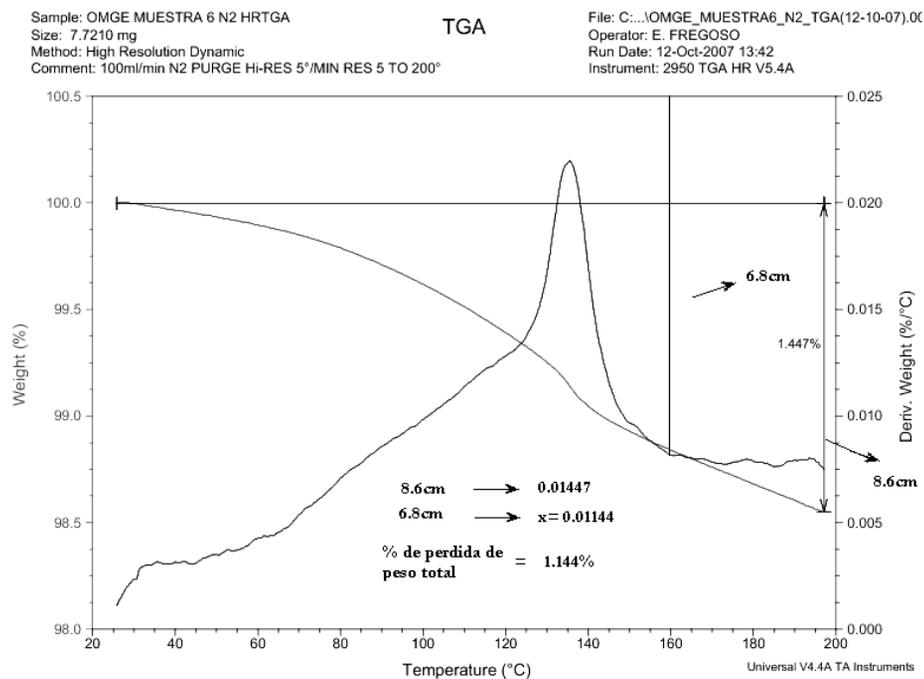


Figura B.6: Aditivo 6.

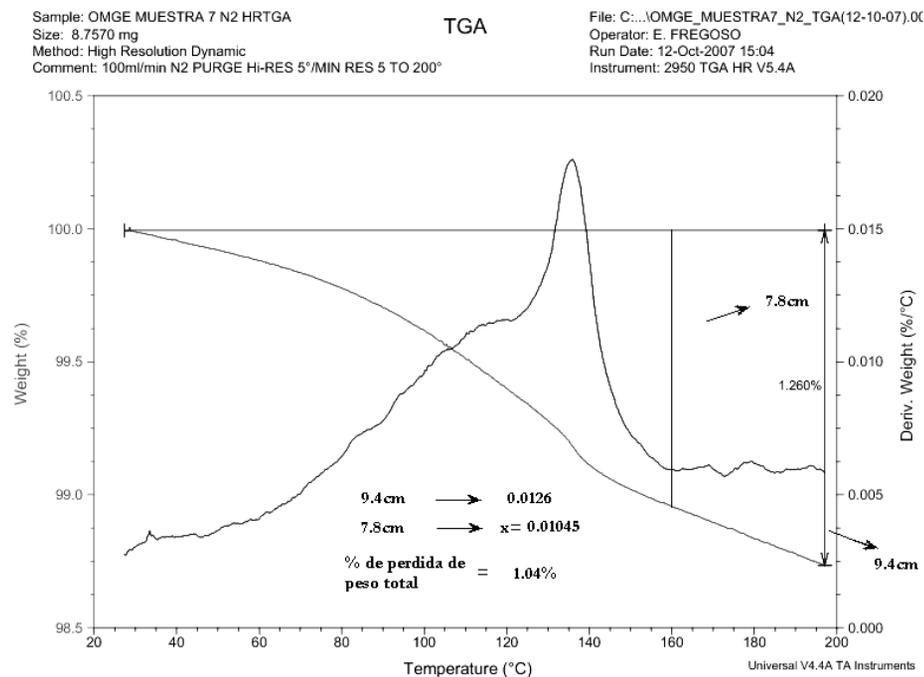


Figura B.7: Aditivo 7.