



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

POLIMERIZACIÓN DEL ANHÍDRIDO MALEICO: SÍNTESIS,  
CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN INDUSTRIAL.

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:  
Héctor Ismael Núñez Pérez



MEXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente	Profesor: Marco Antonio Uresti Maldonado.
Vocal	Profesor: Ángel Enrique Chávez Castellanos.
Secretario	Profesora: Mirna Rosa Estrada Yáñez.
1er. Suplente	Profesora: Katia Solórzano Maldonado.
2do. Suplente	Profesor: Eduardo Vivaldo Lima.

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Investigaciones en Materiales.  
UNAM. México, D.F.



---

Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez  
Asesora del tema

---

Héctor Ismael Núñez Pérez  
Sustentante

---

# AGRADECIMIENTOS.

---

A la Doctora Mirna R. Estrada por su invaluable apoyo para llevar a cabo este proyecto, el cual sin su estrategia y liderazgo no se hubiera llevado a cabo. Gracias por ser una excelente maestra.

Al Químico Miguel Ángel Canseco Martínez por ayudarme en la caracterización de espectroscopía de Infrarrojo de todas las muestras obtenidas.

Al Maestro en Ciencias Salvador López Morales por su colaboración para la obtención de los pesos moleculares de los diversos compuestos obtenidos en el equipo GPC.

Al Químico Gerardo Cedillo por los estudios de resonancia magnética nuclear.

Al Ingeniero Químico Esteban Fregoso Israel por su ayuda en la caracterización por análisis termo gravimétrico.

A la Licenciada Ma. Teresa Vázquez Mejía y a la Licenciada. Oralia Leticia Jiménez Alvarez por su ayuda en la pronta obtención de los artículos solicitados.

Al Ingeniero Fernando Silvar Gómez por su amabilidad al suministrar el nitrógeno líquido.

Al personal administrativo de intendencia y del taller del Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme su respaldo para lograr culminar este proyecto durante mi estancia.

Un agradecimiento especial a Fausto, Max y Alex de la compañía PLAFUSA por su disposición en establecer el vínculo con la doctora Mirna R. Estrada y con ello poder hacer uso de los equipos extrusor y plastómetro, los cuales fueron de suma importancia para la conclusión de este proyecto.

Al jurado asignado por dedicar parte de su tiempo en las correcciones y sus valiosas sugerencias para mejorar el presente trabajo: Maestro en Ciencias Marco Antonio Uresti Maldonado y Doctor Enrique Chávez Castellanos.

# Índice.

---

Abreviaturas.	iv
Lista de figuras.	v
Lista de tablas.	vii

---

<b>Capítulo 1: Introducción.</b>	<b>1</b>
<b>1.1 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.</b>	<b>1</b>
<b>1.2 OBJETIVO.</b>	<b>1</b>
1.2.1 <i>Objetivos particulares.</i>	2
<b>1.3 HIPÓTESIS PROPUESTA.</b>	<b>3</b>
<b>Capítulo 2: Antecedentes y generalidades.</b>	<b>4</b>
<i>Resumen del capítulo.</i>	4
<b>2.1 ANHÍDRIDO MALEICO (MAH).....</b>	<b>4</b>
2.1.1 <i>Generalidades.</i>	4
2.1.2 <i>Estudio de la estructura electrónica del MAH.</i>	5
2.1.3 <i>Homopolimerización del MAH.</i>	6
2.1.3.1 <i>Homopolimerización de MAH por radicales libres en cadena.</i>	
2.1.3.2 <i>Homopolimerización en disolución.</i>	
2.1.3.3 <i>Homopolimerización en estado fundido.</i>	
2.1.3.4 <i>Iniciadores de polimerización en cadena por radicales libres.</i>	
2.1.3.5 <i>Pasos característicos en las reacciones por radicales libres.</i>	
2.1.4 <i>Copolimerización del MAH.</i>	11
2.1.4.1 <i>Copolimerización en cadena.</i>	
2.1.4.2 <i>Tipos de Copolímeros.</i>	
2.1.4.3 <i>Factores que influyen en la copolimerización.</i>	
<b>2.2 PESO MOLECULAR DE LOS POLÍMEROS.....</b>	<b>13</b>
2.2.1 <i>Valores promedio del peso molecular.</i>	14
2.2.2 <i>Índice de polidispersidad.</i>	15
<b>2.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4 EXTENSIÓN DE CADENA.....</b>	<b>18</b>
2.4.1 <i>Efecto de los grupos terminales.</i>	18
2.4.2 <i>Extensores de cadena.</i>	19
2.4.3 <i>Variables experimentales en el proceso de extensión de cadena.</i>	19
<b>2.5 EXTRUSIÓN.....</b>	<b>20</b>
2.5.1 <i>Zonas características en un extrusor.</i>	21
2.5.2 <i>Relación L/D</i>	23
2.5.3 <i>Extrusión reactiva.</i>	23
<b>2.6 POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET).....</b>	<b>24</b>
2.6.1 <i>Propiedades principales.</i>	24
2.6.1.1 <i>Desventajas.</i>	
2.6.1.2 <i>Ventajas.</i>	
2.6.1.3 <i>Resistencia química del PET.</i>	

2.6.1.4 Propiedades físicas y procesamiento del PET.	
2.6.2 Reciclado del PET.	26
2.7 POLIANHÍDRIDO MALEICO.....	27
2.7.1 Usos del PMAH.	27
2.7.2 Controversias sobre estructura del PMAH.	27
2.8 REACCIÓN DE ANHÍDRIDOS CON ALCOHOLES.....	28

### **Capítulo 3: PARTE EXPERIMENTAL.**

#### **A) Metodología para las diferentes síntesis.**

#### **B) Procesamiento del PET con aditivo. 30**

##### **Resumen de Capítulo.**

A) Metodología para las diferentes síntesis.	
Procedimiento para la obtención de los diferentes aditivos.	
3.1 PURIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS Y DISOLVENTES UTILIZADOS.....	31
3.2. HOMOPOLIMERIZACIÓN DE MAH.....	32
3.2.1 Homopolimerización en estado fundido.	33
3.2.2 Homopolimerización en disolución.	35
3.3 COPOLIMERIZACIÓN ENTRE ANHÍDRIDO MALEICO Y ESTIRENO CON AIBN COMO INICIADOR.....	35
3.4 COPOLIMERIZACIÓN ENTRE ANHÍDRIDO MALEICO Y ESTIRENO CON PBO COMO INICIADOR.....	36
3.5 CONCENTRADO DE DATOS DE LAS DIVERSAS SÍNTESIS.....	37
3.5.1 Reacciones en estado fundido (Rf#).	37
3.5.2 Reacciones en disolución (Rd#).	38
3.5.3 Reacciones por copolimerización (Rc#).	38
3.6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS DIVERSAS SÍNTESIS.....	39
B) Procesamiento del PET con el aditivo.	40
EQUIPO	
3.7 EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO.(IIM, UNAM).....	40
3.7.1 Preparación de muestras con el aditivo para correrlas en el extrusor doble husillo	41
3.7.1.1 Pruebas 1, 2 y 3.	
3.7.1.2 Pruebas 4 y 5.	
3.8 EXTRUSOR MONOHUSILLO PARA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS. (PLAFUSA).....	42
3.8.1 Preparación de las muestras para correrlas en el extrusor monohusillo	42
3.9 DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD E ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	43
3.9.1 Preparación de las muestras para determinar su índice de fluidez, porcentaje volumétrico, viscosidad y esfuerzo cortante en el plastómetro.	44
3.9.2 Condiciones de operación del plastómetro, establecidas en la norma ASTM-D 1238.	44

### **Capítulo 4: Caracterización de las diversas síntesis del aditivo. 47**

##### **Resumen del capítulo.**

4.1 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (IR).....	47
4.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	52
4.3 DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR (GPC).....	55

<b>4.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....</b>	<b>56</b>
<b>4.4.1 RMN de <sup>1</sup>H.</b>	<b>56</b>
4.4.1.1 RMN para MAH (Materia Prima).	
4.4.1.2 RMN para Rf(8).	
4.4.1.3 RMN para Rd(2).	
4.4.1.4 RMN para Rc(4).	
<b>4.4.2 RMN de <sup>13</sup>C de los PMAH.</b>	<b>60</b>

## **Capítulo 5: Aplicación por extrusión reactiva en PET de los productos obtenidos.**

**64**

### **Resumen del capítulo.**

<b>5.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS CINCO PRUEBAS EN EL EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO..</b>	<b>64</b>
5.1.1 Resultados de la primera prueba de extrusión.	66
5.1.2 Resultados de la segunda prueba de extrusión.	67
5.1.3 Resultados de la tercera prueba de extrusión.	69
5.1.4 Resultados de la cuarta prueba de extrusión.	71
5.1.5 Resultados de la quinta prueba de extrusión.	72
<b>5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS DOS PRIMERAS PRUEBAS EN EL EXTRUSOR MONOHUSILLO.....</b>	<b>75</b>
5.2.1 Resultados de la primera prueba de extrusión en equipo monohusillo.	75
5.2.2 Resultados de la segunda prueba de extrusión en equipo monohusillo.	77

## **Capítulo 6: Determinación de la viscosidad en plastómetro.**

**80**

### **Resumen del capítulo.**

<b>6.1 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DEL PLASTÓMETRO.....</b>	<b>84</b>
<b>6.2 RESULTADOS DE LA ÚLTIMA PRUEBA PARA LA OBTENCIÓN DE LÁMINAS DE PET (PLAFUSA).....</b>	<b>89</b>
6.2.1 Discusión y análisis de los resultados obtenidos en la última prueba.	92

## **Conclusiones.**

**95**

## **Comentario final**

**96**

## **Referencias.**

**97**

## **Abreviaturas.**

<sup>13</sup>C-RMN: Resonancia magnética nuclear de carbono.

<sup>1</sup>H-RMN: Resonancia magnética nuclear de hidrógeno.

AIBN: Azobisisobutironitrilo.

C\*: Catalizador inorgánico

CLOA: Combinación lineal de orbitales moleculares.

DSC: Differential scanning calorimetry. Calorimetría diferencial de barrido (por sus siglas en inglés).

GPC: Gel permeation chromatography. Cromatografía de permeación en gel (por sus siglas en inglés).

IF: Índice de fluidez.

IP: Índice de polidispersidad.

IR: Infrared spectroscopy. Espectroscopía de infrarrojo.

L: Lisina.

MAH: Maleic anhydride. Anhídrido maleico (abreviatura típica en artículos).

Mn: Peso molecular en número.

MNDO: Modified neglect of differential overlap, por sus siglas en inglés. Programa semiempírico para cálculos atómicos.

Mw: Peso molecular en peso.

Mz: Peso molecular en estado fundido.

**M** : Peso molecular promedio.

PBO: Peroxyl benzoyl. Peróxido de benzoílo.

pcr: Partes por cien de resina.

PET: Politereftalato de etileno

PET(D.P.): Politereftalato de etileno degradado parcialmente.

PET(D.T.): Politereftalato de etileno degradado totalmente.

PET(N.D.): Politereftalato de etileno no degradado.

PET-G: Politereftalato de etileno glicol.

PET-P: Politereftalato de etileno preforma.

PET-R: Politereftalato de etileno reciclado.

PMAHC18: Poly maleic anhydride octadecene. Poli anhídrido maleico-octadeceno (por sus siglas en inglés).

PMAH: Poly maleic anhydride. Polianhídrido maleico.

PMAH-ST: Poly maleic anhydride styrene. Polianhídrido maleico-estireno.

Rc: Reacción de coplimerización.

Rd: Reacción en disolución.

Rf: Reacción en estado fundido (o en fusión).

S: catalizador orgánico.

ST: Styrene. Estireno.

TGA: Thermogravimetric analysis. Análisis termogravimétrico por sus siglas en inglés.

THF: Tetrahydrofuran. Tetrahidrofurano.

$\eta$ : Viscosidad intrínseca.

## Lista de figuras

### Capítulo 1

Fig. 1.1 Reacción de extensión de cadena del PMAH sobre el PET. ....	3
--	---

### Capítulo 2

Fig.2.1 Conformación estructural y numeración para los datos de la estructura electrónica del MAH.....	5
Fig.2.2 Estructuras químicas del AIBN y del PBO respectivamente y la generación..... de sus correspondientes radicales libres.	8
Fig.2.3 Generación del radical libre benzoilo. ....	9
Fig.2.4 Etapa de iniciación en la homopolimerización de MAH.....	9
Fig.2.5 Etapa de propagación en la homopolimerización de MAH.....	10
Fig.2.6 Etapa de terminación en la homopolimerización de MAH.....	11
Fig.2.7 Copolímero de MAH y ST.....	12
Fig.2.8 Curva distribución de pesos moleculares en donde se muestra la localización de los diferentes pesos moleculares promedio en: a) una curva gaussiana, b) una curva no gaussiana y c) curva de distribución de peso molecular no ideal. ....	16
Fig.2.9 Elementos principales que conforman un extrusor monohusillo.....	21
Fig.2.10 Estructura química del PET.....	25
Fig.2.11 Mecanismo de reacción entre anhídridos y alcoholes.....	28

### Capítulo 3

Fig.3.1 Algunas técnicas de purificación de reactivos. a) Columna con malla molecular para secado dinámico, b) Destilación de estireno a presión reducida, c) Destilación de MAH a presión reducida, d) Hexano con sodio metálico en hilos.....	32
Fig.3.2 Esquematización de la reacción de homopolimerización en estado fundido.....	34
Fig.3.3 Producto de la reacción de copolimerización.....	36
Fig.3.4 Extrusor de doble husillo (IIM). A la izquierda se ve la pantalla donde se grafica el torque a lo largo de la extrusión. A su derecha se observa el módulo que indica las temperaturas en rojo de las cuatro zonas del cañón. Más a la derecha se observa arriba la tolva, abajo el cañón y la salida que forma hilos y se recibe en la tina de agua.....	40
Fig.3.5 a) Secador de PET, b) Jalador con tres rodillos para película, c) extrusor monohusillo y d) dado plano del extrusor.....	42
Fig. 3.6 Plastómetro extrusor para la determinación de la viscosidad e índice de fluidez.....	43

### Capítulo 4

Fig.4.1 Espectro de IR de MAH Aldrich (99%) .....	48
Fig.4.2 Espectro de IR de MAH Idesa (grado industrial). ....	48
Fig.4.3 Espectro de IR de de PBO Aldrich (70%) .....	48
Fig.4.4 Espectro de de IR de PBO Aldrich (98%).....	48
Fig.4.5 Espectro de IR del ácido maleico y del Rf(8), en cual se aprecian las bandas características para ambos. Comparándolos, en el segundo no se distingue la banda ancha en la región del OH.....	50
Fig.4.6 Espectro de IR de Rd(2), en cual se aprecia una banda ancha débil en la región de vibración del OH. ....	50
Fig.4.7 Espectro de IR en el que se muestran las bandas características del	

<i>copolímero para su análisis.....</i>	51
<i>Fig.4.8 Termograma del MAH de los dos proveedores.....</i>	52
<i>Fig. 4.9 Termograma para Rf(8). En el cual se muestra la existencia de un 81% de materia a 250°C.....</i>	53
<i>Fig. 4.10 Termograma para Rd(2). En el cual se muestra la existencia de un 77% de materia a 250 °C que es la temperatura máxima de trabajo en el extrusor monohusillo.....</i>	54
<i>Fig. 4.11 Termograma para Rc2. En el cual se muestra la existencia de un 93% de materia a 300 °C que es mayor a la temperatura de trabajo en los extrusores.....</i>	54
<i>Fig.4.12 Comparación de espectros de resonancia entre (a)MAH, (b) MAH/ D<sub>2</sub>O y (c) MAC....</i>	56
<i>Fig 4.13 Comparación de resonancias entre Rf(8) y Rf(8)/ D2O.....</i>	57
<i>Fig.4.14 Comparación de resonancias entre Rd(2) y Rd(2)/ D2O.....</i>	58
<i>Fig. 4.15 Espectro de RMN para el copolímero Rc(4).....</i>	59
<i>Fig.4.16 <sup>13</sup>C-RMN para MAH .....</i>	61
<i>Fig.4.17 <sup>13</sup>C-RMN para RF8.....</i>	62
<i>Fig.4.18 <sup>13</sup>C-RMN para Rd2.....</i>	62
<i>Fig.4.19 <sup>13</sup>C-RMN para Rc2 .....</i>	63

### **Capítulo 5**

<i>Fig.5.1 PET degradado totalmente.....</i>	65
<i>Fig.5.2 PET degradado parcialmente. ....</i>	65
<i>Fig.5.3 PET no degradado. ....</i>	65
<i>Fig.5.4 Incremento en el torque provocado por la muestra No.6.....</i>	67
<i>Fig.5.5 Imágenes de los diferentes hilos obtenidos en las cinco pruebas de extrusión. Se presentan hilos con degradación parcial (números: 6, 14, 22, 27, 28 y 31) y degradación total (números: 25, 26, 29, 30 y 32) y PET R y PET virgen.....</i>	74
<i>Fig. 5.6 Imágenes de las láminas obtenidas en la primera prueba.....</i>	77
<i>Fig.5.7 Imágenes de las láminas obtenidas en segunda prueba.....</i>	79

### **Capítulo 6**

<i>Fig.6.1 Aspecto de las muestras que presentaron incremento en la viscosidad del PET después de procesarse en el plastómetro.....</i>	84
<i>Fig.6.2 Comparación de viscosidad y aspecto físico entre las muestras No.4 (con C*), No.8 y PET.....</i>	85
<i>Fig.6.3 Incremento de la viscosidad en PET, debido al efecto de las diversas síntesis del aditivo, sin la presencia de catalizador. Correspondiente a los datos de la Tabla 6.3 obtenidos del plastómetro bajo las condiciones de la norma ASTM D1238..</i>	86
<i>Fig.6.4 Disminución en la viscosidad del PET, debido a la presencia de un catalizador en las diferentes síntesis del aditivo. (Ver Tabla 6.2). Datos obtenidos del plastómetro bajo las condiciones de la norma ASTM D1238.....</i>	86
<i>Fig.6.5 Variación de la viscosidad con respecto a la concentración de aditivo. Datos obtenidos del plastómetro bajo las condiciones de la norma ASTM D1238.....</i>	87
<i>Fig.6.6 Muestras de PET con aditivo obtenidas del plastómetro y su comparación con PET-R y PET.....</i>	88
<i>Fig.6.7 Incremento en la viscosidad debido a la utilización del aditivo en diferentes formulaciones. Datos obtenidos del plastómetro bajo las condiciones de la norma ASTM D1238.....</i>	89
<i>Fig.6.8 Láminas obtenidas aplicando las diversas síntesis del aditivo desarrollado..... en este proyecto.</i>	93

## Lista de tablas

### Capítulo 2

<b>Tabla 2.1 Propiedades físicas del MAH.....</b>	<b>4</b>
<b>Tabla 2.2 Resultados de los cálculos de química cuántica de la estructura electrónica del anhídrido maleico. ....</b>	<b>6</b>
<b>Tabla 2.3 Datos técnicos del PET.....</b>	<b>25</b>

### Capítulo 3

<b>Tabla 3.1 Reactivos empleados.....</b>	<b>30</b>
<b>Tabla 3.2 Cantidades usadas en las ocho síntesis realizadas en estado fundido. Se indica la masa usada de MAH, el número de adiciones de iniciador y la pureza de los reactivos. ....</b>	<b>37</b>
<b>Tabla 3.3 Rendimiento de las ocho síntesis en estado fundido en gramos y en porcentaje. En la primera columna se indica el número de adición que provocó el máximo aumento de la temperatura y los grados que se elevó.....</b>	<b>37</b>
<b>Tabla 3.4 Cantidades utilizadas de MAH y PBO, sus respectivas purezas, cantidad de disolvente usado y rendimiento en gramos de las síntesis en disolución.....</b>	<b>38</b>
<b>Tabla 3.5 Cantidades de MAH, PBO, ST de las reacciones de copolimerización.....</b>	<b>38</b>
<b>Tabla 3.6 Concentrado de formulaciones y nomenclatura usada en el análisis de resultados. ....</b>	<b>45</b>

### Capítulo 4

<b>Tabla 4.1 Valores de las bandas características en IR para el homopolímero obtenidos a partir de las diferentes síntesis .....</b>	<b>49</b>
<b>Tabla 4.2 Valores de las bandas características en IR para el copolímero obtenidos a partir de las diferentes síntesis realizadas. ....</b>	<b>51</b>
<b>Tabla 4.3 Porcentaje de materia existente a diferentes temperaturas. ....</b>	<b>53</b>
<b>Tabla 4.4 Distribución de pesos moleculares de las diversas síntesis realizadas .....</b>	<b>55</b>
<b>Tabla 4.5 Valores de desplazamientos químicos obtenidos en los espectros de .RMN<sup>13</sup>C.....</b>	<b>60</b>

### Capítulo 5

<b>Tabla 5.1 Resultados de la primera prueba. Velocidad de ambos husillos (R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>): 40 rpm. Distribución de temperaturas (°C) en las cuatro zonas: Z1:250; Z2:270; Z3:270; Z4:260. ....</b>	<b>66</b>
<b>Tabla 5.2 Resultados de la segunda prueba. Velocidad de ambos husillos (R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>): 40 rpm. Distribución de temperaturas (°C) en las cuatro zonas: Z1:250-Z2:270-Z3:270-Z4:260.....</b>	<b>68</b>
<b>Tabla 5.3 Resultados de la tercera prueba. Velocidad de ambos husillos (R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>): 40 rpm. Distribución de temperaturas (°C) en las cuatro zonas: Z1:235; Z2:270; Z3:270; Z4:260. ....</b>	<b>69</b>

<b>Tabla 5.4 Resultados de la cuarta prueba. Velocidad de ambos husillos (<math>R_1</math> y <math>R_2</math>): 40 rpm y (<math>R_1</math> y <math>R_2</math>): 80 rpm. Distribución de temperaturas(°C) en las cuatro zonas: Z1:250-Z2:270-Z3:270-Z4:260. ....</b>	<b>71</b>
<b>Tabla 5.5 Resultados de la quinta prueba. Velocidad de ambos husillos (<math>R_1</math> y <math>R_2</math>): 40 rpm y (<math>R_1</math> y <math>R_2</math>): 80 rpm. Distribución de temperaturas (°C) en las cuatro zonas: Z1:235; Z2:270; Z3:270; Z4:260.....</b>	<b>73</b>
<b>Tabla 5.6 Muestras preparadas para su procesamiento en el extrusor. Primera prueba.....</b>	<b>75</b>
<b>Tabla 5.7 Resultados obtenidos en extrusor monohusillo. Primera prueba. Se modificaron las temperaturas de las zonas y las RPM para lograr formar láminas.....</b>	<b>76</b>
<b>Tabla 5.8 Muestras preparadas para su procesamiento en el extrusor monohusillo. Segunda prueba, se varió tipo de aditivo y cantidad de C*.....</b>	<b>78</b>
<b>Tabla 5.9 Resultados obtenidos en extrusor monohusillo de la segunda prueba. ....</b>	<b>78</b>

## **Capítulo 6**

<b>Tabla 6.1 Resultados obtenidos del Plastómetro.....</b>	<b>81</b>
<b>Tabla 6.2 Resumen de las muestras de la Tabla 6.1 que no lograron un incremento en la viscosidad del PET .....</b>	<b>83</b>
<b>Tabla 6.3 Resumen de las muestras de la Tabla 6.1 que sí lograron un incremento en la viscosidad del PET.....</b>	<b>83</b>
<b>Tabla 6.4 Con base a muestra No.8 , se observa la variación de la viscosidad con respecto a la concentración del aditivo. ....</b>	<b>87</b>
<b>Tabla 6.5 Variación en la viscosidad con respecto a diversas formulaciones de PET.....</b>	<b>88</b>
<b>Tabla 6.6 Propuesta de formulaciones para la obtención de láminas en extrusor monohusillo.....</b>	<b>89</b>
<b>Tabla 6.7 Resultados obtenidos de las formulaciones de laTabla 6.6.....</b>	<b>90</b>

# Capítulo 1: Introducción.

---

## 1.1 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.

En la época actual, gracias al desarrollo de nuevas tecnologías, se están generando y perfeccionando nuevos materiales para una gran gama de aplicaciones. El objetivo de tal desarrollo tecnológico es, entre otros, el de brindar artículos que satisfagan necesidades y provean de un mayor bienestar en una sociedad siempre en crecimiento.

Un grupo de estos materiales son los polímeros (plásticos, elastómeros, fibras, recubrimientos y adhesivos) que cada vez se utilizan más para diversos fines. Simplemente en una visita al supermercado se puede observar la enorme cantidad de objetos que están hechos de dichos materiales.

Un material polimérico que ha tenido gran auge en los últimos años es el politereftalato de etileno (PET), el cual es utilizado en grandes volúmenes en el área de alimentos para el envasado de bebidas, es decir, en la producción de botellas. Este material ha desplazado a otros (como el vidrio) por sus innovadoras propiedades (transparencia, resistencia, ligereza, etc.) en el envasado de varios productos, haciéndolo muy atractivo para el comercio.

Se sabe que la cantidad de envases de PET que se desechan es enorme, por todos lugares se les encuentra generando una gran cantidad de basura. Una idea atractiva es el tratar de reciclar estos desperdicios para su reutilización.

En este contexto lo anterior parece interesante, pero el PET una vez que se ha sometido a un proceso de formado (extrusión e inyección para la formación de la botella), al reprocesarlo existe el inconveniente de que ya no puede volver a tener el mismo desempeño que tuvo cuando se usó virgen; ya que sus cadenas se rompen cada vez que se someten nuevamente a los procesos de transformación, provocando un decremento en el peso molecular, y en consecuencia de su viscosidad, y con ello se imposibilita fabricar productos rígidos como es el caso de las botellas o perfiles. Hasta el momento la mayoría de PET reciclado se utiliza para la fabricación de objetos de fibras (alfombras, telas, etc.) o mezclado junto con PET virgen en bajos porcentajes (~25%) para la obtención de otros productos (por ejemplo: láminas).

Para obtener materiales con PET de desecho que tengan un mayor valor agregado que los provenientes de fibras (tapetes y alfombras), existe la necesidad de encontrar una manera de lograr que este plástico vuelva a tener un peso molecular alto y recupere el orden de magnitud de la viscosidad original o mayor (entre 450 y 800 Pa.s aproximadamente). Una manera de lograr lo anterior es aplicar al PET aditivos, conocidos como extensores de cadena para lograr un incremento en el peso molecular.

Basándose en esta necesidad, el objetivo de este proyecto es utilizar anhídrido maleico (MAH) (conocido por su reactividad y su habilidad para compatibilizar distintos tipos de polímeros) para

sintetizar un aditivo (extensor de cadena) que cumpla con los requerimientos necesarios para lograr la reutilización del PET para la generación de mejores productos. Este sustrato tiene la virtud que puede polimerizar por el doble enlace sin que se abra el anhídrido cíclico, el cual puede posteriormente reaccionar con el grupo alcohol terminal del PET. El polímero es más seguro para su manejo que el monómero en polvo.

Este proyecto se divide en tres etapas:

- 1) Síntesis del extensor de cadena partiendo del MAH (se le denominará aditivo también).
- 2) Caracterización de los polímeros derivados del anhídrido maleico (PMAH).
- 3) Aplicación del PMAH como extensor de cadena en PET.

Para lo cual se estableció el siguiente objetivo;

## **1.2 OBJETIVO:**

Sintetizar compuestos derivados del MAH que puedan funcionar como extensores de cadena al ser procesados con politereftalato de etileno reciclado (PET-R). Se persigue lograr un incremento en la viscosidad en el PET que pueda generar productos con mayor valor agregado que los actuales derivados de fibras.

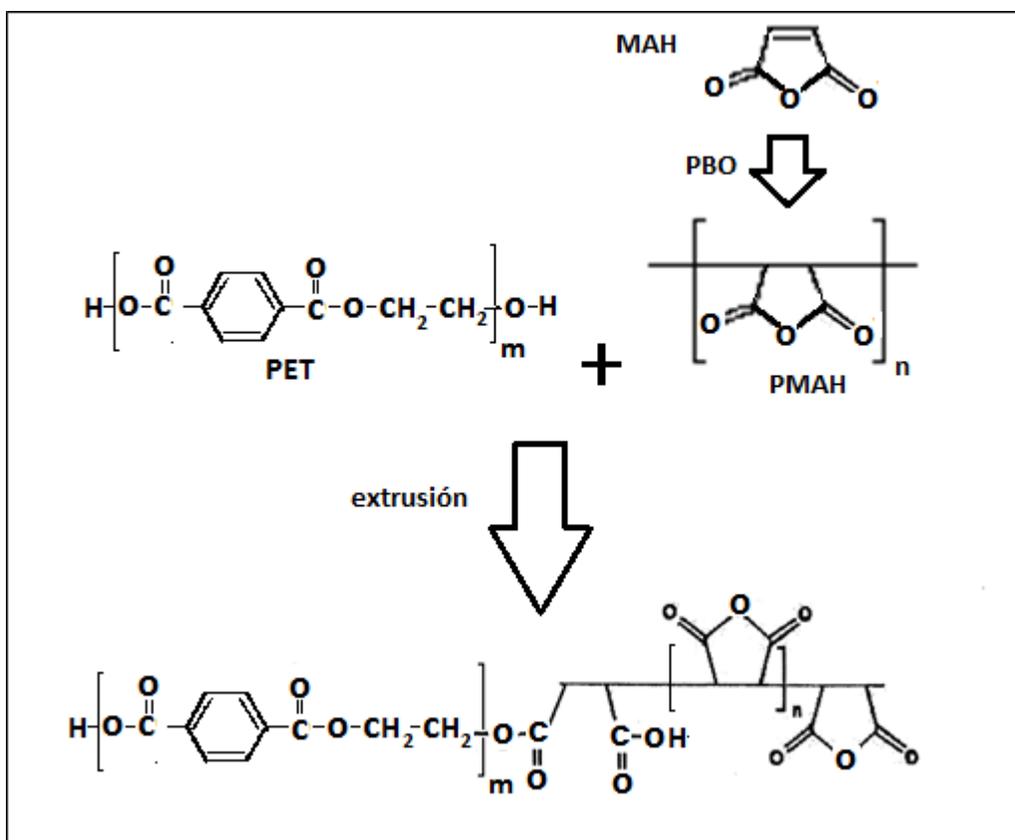
### **1.2.1 OBJETIVOS PARTICULARES.**

1. Establecer diferentes metodologías para la obtención de homopolímeros del MAH y copolímeros MAH-estireno (MAH-ST).
2. Determinar las condiciones óptimas para llevar a cabo las reacciones de polimerización propuestas en el laboratorio, con las correspondientes condiciones de seguridad e higiene.
3. Sintetizar los diversos compuestos con las óptimas condiciones encontradas.
4. Aplicar las diversas técnicas de caracterización a los compuestos obtenidos para verificar su estructura. Se emplearán las técnicas de IR, TGA, GPC y  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -RMN.
5. Procesar los polímeros resultantes de las diferentes síntesis del aditivo con PET virgen y PET-R, mediante extrusión reactiva en extrusor y en plastómetro; y con ello determinar las mejores condiciones de procesamiento para usar el aditivo.
6. Ensayar la obtención de un producto de interés industrial. Se elige la generación de láminas de PET.
7. Determinar las condiciones de proceso que generen la mejor calidad de láminas de PET con los polímeros obtenidos en el presente trabajo.

### 1.3 HIPÓTESIS PROPUESTA.

Se sintetizará un compuesto partiendo de MAH que al mezclarse en bajas concentraciones con PET (virgen o reciclado) y procesarse por extrusión, se produzca un enlace entre dos o más cadenas rotas del PET mediante la reacción del grupo anhídrido del PMAH y el grupo hidroxilo terminal del PET, provocando con ello, un incremento en la viscosidad del fluido (PET fundido con el aditivo), la cual se podrá cuantificar por medio del aumento en el torque dentro de un equipo de extrusión o cuantificando la viscosidad en un plastómetro. Con este material podrán formarse diversos perfiles.

En la **Fig.1.1** se esquematiza la reacción esperada entre el grupo OH<sup>-</sup> del PET y el PMAH, promoviendo el enlace entre dos o más cadenas rotas de PET.



**Fig.1.1** Reacción de extensión de cadena del PMAH sobre el PET.

# Capítulo 2: Antecedentes y generalidades.

---

## Resumen del capítulo.

En este capítulo se exponen los conceptos básicos en los que se fundamenta el proyecto: descripción de la materia prima (anhídrido maleico) y cómo generar sus homopolímeros en estado fundido, en disolución y copolímeros. También se describen brevemente los conceptos relacionados con la hipótesis de trabajo: peso molecular, índice de fluidez, extensión de cadena y extrusión. Enseguida se da una descripción del politereftalato de etileno, en donde se aplicarán los aditivos sintetizados, y algunos usos del poli anhídrido maleico. Finalmente se menciona la reacción química en la que se fundamenta este trabajo.

## 2.1 ANHÍDRIDO MALEICO (MAH).

### 2.1.1 Generalidades. <sup>[1]</sup>

El MAH es también conocido como cis-anhídrido butanodioico, 2,5-furandiona, anhídrido tóxico, anhídrido butanodioico o ácido maleico anhídrido. En su forma pura es un sólido cristalino incoloro o blanco de olor acre, irritante y muy corrosivo. En la **tabla 2.1** se describen algunas propiedades físicas del MAH.

**Tabla 2.1 Propiedades físicas del MAH. <sup>[1]</sup>**

Propiedad	Valor
peso molecular (g/mol)	98.1
punto de ebullición (°C) (760mmHg)	202
punto de fusión (°C)	52.85
presión de vapor en (mm Hg)	1 a 44°C, 135.8 a 100°C
densidad relativa (agua=1)	1.43
densidad de vapor (aire=1)	3.38
solubilidad en agua (g/ml)	soluble, formando ácido maleico

El MAH es un producto estable en condiciones normales de uso y de almacenamiento; aunque sublima fácilmente y reacciona lentamente con la humedad del ambiente. Cuando esto ocurre se descompone en ácido maleico. En disolución acuosa es un ácido fuerte. Por lo tanto, se tiene que mantener el envase que lo contiene bien cerrado. El contacto con aminas, oxidantes fuertes, bases, ácidos fuertes y metales en polvo puede generar reacciones violentas con gran liberación de calor.

El MAH es frecuentemente utilizado como un monómero difuncional para la producción de oligómeros y polímeros (homopolímeros y copolímeros); específicamente en copolimerización se utiliza para reaccionar con componentes insaturados para la obtención de diversos compuestos.

El comportamiento del MAH en reacciones de polimerización depende de diversos factores, especialmente de la clase de energía suministrada (radiación gamma o ultravioleta, calentamiento, onda de choque); medio de reacción y temperatura.

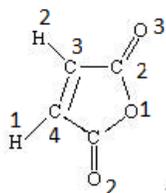
### **2.1.2 Estudio de la estructura electrónica del MAH.<sup>[2]</sup>**

Todas las anomalías en la homopolimerización y copolimerización del MAH son debidas a las marcadas propiedades electrón-receptor (el doble enlace es conjugado con dos grupos carbonilo), esto provoca que el MAH pueda reaccionar con compuestos de alto y bajo peso molecular, con sus dos grupos funcionales, con el doble enlace y con la apertura del anillo anhídrido.

Un análisis de química cuántica de las cargas atómicas en la estructura electrónica del MAH muestra que dos de los cuatro átomos de carbono presentan comportamiento de grandes cargas positivas ( $C_1$  y  $C_2$ ), y los otros dos átomos ( $C_3$  y  $C_4$ ), presentan comportamiento de pequeñas cargas negativas. Estos datos sugieren la posibilidad de reacciones con moléculas, o aniones, o radicales nucleofílicos principalmente con alguno de los átomos de carbono que contienen al carbonilo, que sobre alguno de los carbonos del doble enlace.

La formación de complejos donador-receptor es fuertemente influenciada no sólo por las propiedades redox del donador y receptor, sino además, por la estructura estérica de las moléculas reaccionantes, en particular aquellas susceptibles de conjugación. Los átomos de hidrógeno en el MAH presentan un pequeño exceso de carga positiva, indicando ciertas propiedades ácidas.

Los átomos de oxígeno ( $O_1$ ,  $O_2$  y  $O_3$ ) presentan comportamiento de grandes cargas negativas y el enlace C—O en el anillo es el más polar y es el que primero se rompe en reacciones que involucran la apertura del anillo. Ver **Fig.2.1** y **Tabla 2.2**.



**Fig.2.1 Conformación estructural y numeración para los datos de la estructura electrónica del MAH.<sup>[2]</sup>**

**Tabla 2.2 Resultados de los cálculos de química cuántica de la estructura electrónica del anhídrido maleico.**<sup>[2]</sup>

Átomo	MNDO	OM,CLOA	Enlace	Longitud de enlace (nm)	Átomos	Ángulo de enlace (grados)
O <sub>1</sub>	-0.2767	-0.67	C <sub>1</sub> —O <sub>1</sub>	0.13907	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub>	107.642
O <sub>2</sub>	-0.2451	-0.46	C <sub>1</sub> —C <sub>3</sub>	0.15103	C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	108.090
O <sub>3</sub>	-0.2446	-0.46	C <sub>2</sub> —C <sub>4</sub>	0.15124	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>2</sub>	107.388
C <sub>1</sub>	+0.3408	+0.75	C <sub>1</sub> —O <sub>2</sub>	0.12153	C <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	132.658
C <sub>2</sub>	+0.3400	+0.75	C <sub>2</sub> —O <sub>3</sub>	0.12149	O <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	132.751
C <sub>3</sub>	-0.0767	-0.25	C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub>	0.13521	O <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> -H <sub>1</sub>	122.502
C <sub>4</sub>	-0.0753	-0.25	C <sub>3</sub> —H <sub>1</sub>	0.10819	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -H <sub>2</sub>	122.539
H <sub>1</sub>	+0.1186		C <sub>4</sub> —H <sub>2</sub>	0.10810		
H <sub>2</sub>	+0.1180					

**CLOA: Combinación lineal de orbitales atómicos; OM: Orbitales moleculares.**

**MNDO: Por sus siglas en inglés (modified neglect of differential overlap).**

Observando los valores de la **Tabla 2.2**, se puede comprobar que ambas teorías (MNDO y OM-CLOA) predicen el mismo tipo de carga (negativa o positiva) para cada átomo de la estructura del MAH.<sup>[2]</sup>

Basándose en los estudios cuánticos de MNDO y OM-CLOA se puede explicar el comportamiento del MAH en los diferentes tipos de reacciones que puede llevar a cabo.

### **2.1.3 Homopolimerización del MA:**

#### **2.1.3.1 Homopolimerización de MAH por radicales libres en cadena.**

Muchos plásticos sintéticos, elastómeros y algunas fibras se preparan por polimerización de radicales libres en cadena. Estos métodos son los más importantes desde el punto de vista comercial. Como es el caso de las reacciones en cadena, la polimerización por radicales libres es muy rápida y consiste de los pasos de iniciación, propagación y terminación. La formación de radicales libres es dependiente de las fuerzas de alta energía de enlaces covalentes débiles.

Técnicamente las reacciones de polimerización pueden efectuarse de diferentes maneras según la naturaleza del monómero y la utilización que se vaya a dar al polímero. Las polimerizaciones se pueden llevar a cabo mediante polimerización en estado fundido (o en masa) y polimerización en disolución.

### ***2.1.3.2 Homopolimerización en disolución<sup>[3]</sup>.***

En este tipo de polimerización se requiere un monómero, un iniciador y un disolvente. Esta técnica permite una reacción más regular. El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a cierto grado de polimerización. En este caso la polimerización desarrolla polímeros con buena homogeneidad. Este método exige una cantidad considerable de disolvente para limitar la viscosidad del medio. El disolvente debe ser recuperado y purificado enseguida de la formación del polímero para evitar un alto costo de fabricación. También tiene la ventaja de que se limita la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente. Este tipo de polimerización se emplea sobre todo cuando el polímero final va a aplicarse en forma disuelta, además es muy útil para estudios experimentales de laboratorio.

**Heinz y Christian** utilizando este tipo de polimerización con xileno como disolvente y peróxido de terbutilo como iniciador, obtuvieron un polímero de peso molecular de 580 g/mol y una conversión del 78%. <sup>[3]</sup> **Ma y Lu<sup>[4]</sup>** reportaron un peso molecular de 400-800 g/mol para polimerización catalítica en disolución, catalizada con nanocristales de titanio o acetato de sodio<sup>[6]</sup>.

### ***2.1.3.3 Homopolimerización en estado fundido.***

Para este tipo de polimerización se requiere un monómero y un iniciador. Por medio de calor, el iniciador sufre una ruptura homolítica con lo cual genera radicales libres que son los que llevarán a cabo el ataque al monómero provocando con ello una polimerización en cadena (lo mismo ocurre para la polimerización en disolución). Esta técnica es complicada, ya que no se cuenta con un disolvente que fije la temperatura de reacción, lo que origina que se tenga que trabajar cuidando que la agitación sea uniforme para regular la temperatura, sobre todo porque se sabe que la reacción es exotérmica y puede haber grandes incrementos en la temperatura. Por otro lado, al no utilizar disolventes es una polimerización más económica que la polimerización en disolución, provocando menor contaminación y menos pasos en la obtención del polímero.

Los investigadores **Kim y Lee<sup>[5]</sup>** reportaron la obtención de homopolímeros de MAH con pesos moleculares de  $(1 \times 10^4$  a  $14.7 \times 10^4)$  g/mol, por homopolimerización en estado fundido. Además reportaron que la conformación de las moléculas de PMAH en dimetilformamida es semiflexible. Para **Mejiran y Rahway<sup>[6]</sup>**, los pesos moleculares obtenidos utilizando este método son superiores a los 30000 g/mol con un 75% de conversión y de (3 a 3.5) h de reacción con la utilización de 5% en peso de PBO.

**Ma y Lu<sup>[4]</sup>** reportaron un peso molecular de (2000-3000) g/mol para polimerización catalítica en estado fundido catalizada con nanocristales de titanio o acetato de sodio.

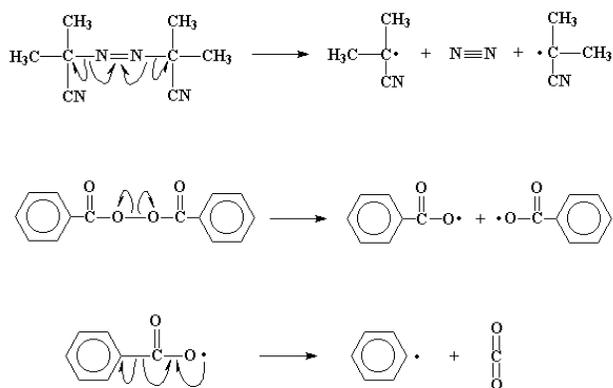
### 2.1.3.4 Iniciadores de polimerización en cadena por radicales libres<sup>[7, 8]</sup>.

La descomposición térmica de un iniciador es la más utilizada para la generación de radicales libres en la polimerización en cadena. El número de diferentes tipos de compuestos que son utilizados como iniciadores térmicos es bastante limitado debido a que presentan la desventaja de que la velocidad de generación de radicales libres no se puede controlar rápidamente a causa de la capacidad calorífica del sistema. Los compuestos presentan baja o alta energía de disociación, por ello o se disocian muy rápido o se disocian muy lento. Algunos compuestos como los peróxidos poseen enlaces en el intervalo adecuado de energía de disociación 100-170 KJ/mol.

Ejemplos de iniciadores (ver **Fig.2.2**):

Peróxido de benzoílo (PBO).

Azobisisobutironitrilo (AIBN).



**Fig.2.2 Estructuras químicas del AIBN y del PBO respectivamente y la generación de sus correspondientes radicales libres.**

Varios iniciadores son utilizados a diferentes temperaturas de reacción dependiendo de su velocidad de descomposición.

El AIBN comúnmente se utiliza entre 50-70°C, el PBO entre 80-95°C. El valor de la constante de velocidad (Kd) varía en un intervalo de 10<sup>-4</sup>-10<sup>-6</sup>s dependiendo del tipo de iniciador y de la temperatura. La eficiencia del iniciador rara vez es del 100%.

La velocidad de descomposición de algunos peróxidos puede aumentar por la adición de pequeñas cantidades de aminas terciarias.

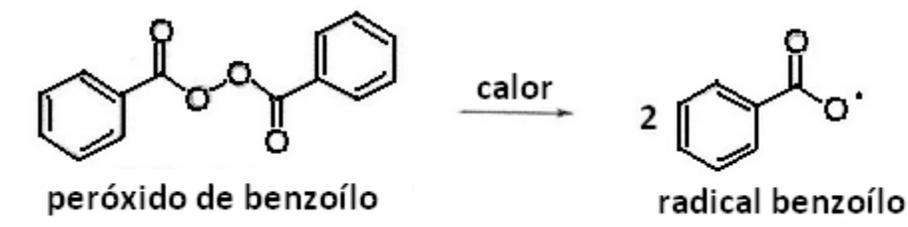
Algunas conclusiones después de un estudio cinético sobre polimerización de radicales libres utilizando un iniciador químico son las siguientes:

- 1) La velocidad de propagación es proporcional a la concentración del monómero y a la raíz cuadrada del iniciador.
- 2) La velocidad de terminación es proporcional a la velocidad del iniciador.
- 3) El peso molecular promedio es proporcional a la concentración del monómero e inversamente proporcional a la concentración del iniciador.
- 4) La primera cadena que es iniciada rápidamente produce un polímero de alto peso molecular.
- 5) La concentración del monómero disminuye al transcurrir la reacción hasta llegar a cero al final.
- 6) El aumento en las velocidades de iniciación, propagación y terminación aumenta con la temperatura.
- 7) Con un aumento en la temperatura, aumenta la concentración de radicales libres y a su vez aumenta la velocidad de reacción, pero disminuye el peso molecular promedio.
- 8) Si la temperatura excede la temperatura crítica ( $T_c$ ), el polímero se descompone y la propagación no se lleva a cabo.

### 2.1.3.5 Pasos característicos en las reacciones por radicales libres. <sup>[9]</sup>

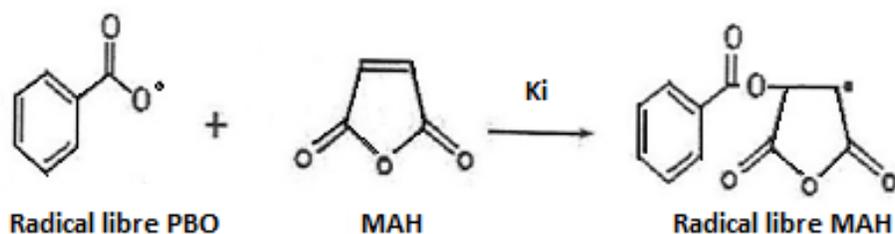
#### A) Iniciación.

- Generación del radical libre por ruptura homolítica del enlace covalente del iniciador (Ver Fig.2.3).



**Fig.2.3 Generación del radical libre benzoílo.**

- Una vez generado el radical libre, éste ataca el doble enlace dentro del anillo del MAH, con lo que se da la etapa de iniciación, con su correspondiente constante de velocidad de iniciación ( $K_i$ ). En este momento se genera un nuevo radical libre situado en el grupo anhídrido (Ver Fig.2.4).

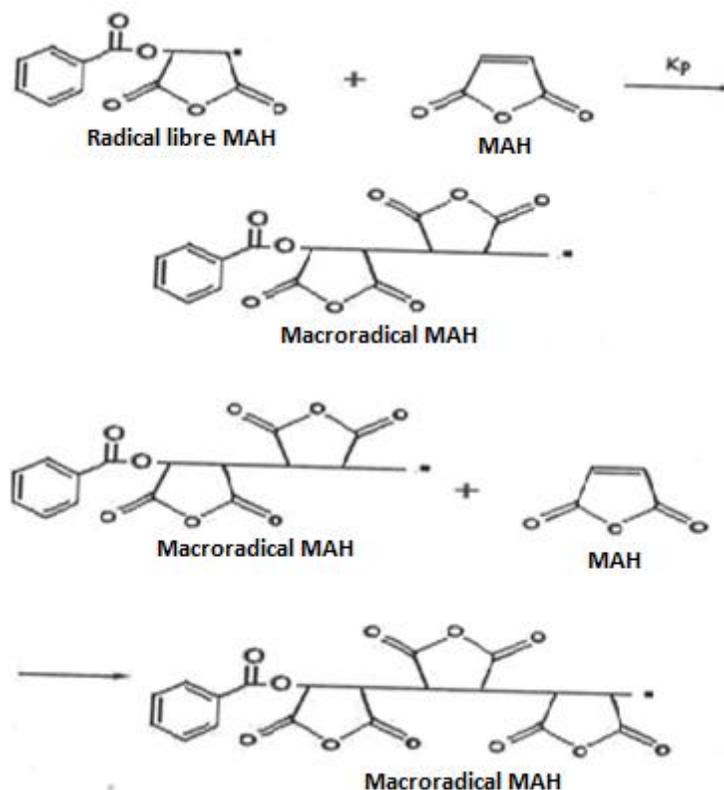


**Fig.2.4 Etapa de iniciación en la homopolimerización de MAH.**

### B) Propagación.

La propagación es una reacción bimolecular que se da cuando un radical situado en el grupo anhídrido ataca el doble enlace dentro del anillo del MAH. Esta operación se repite  $n$  veces hasta que la concentración del monómero presente en el medio reaccionante desaparece (Ver **Fig. 2.5**).

En esta etapa se genera el homopolímero. Cinéticamente se da la homopolimerización a una determinada constante de velocidad de propagación ( $K_p$ ).

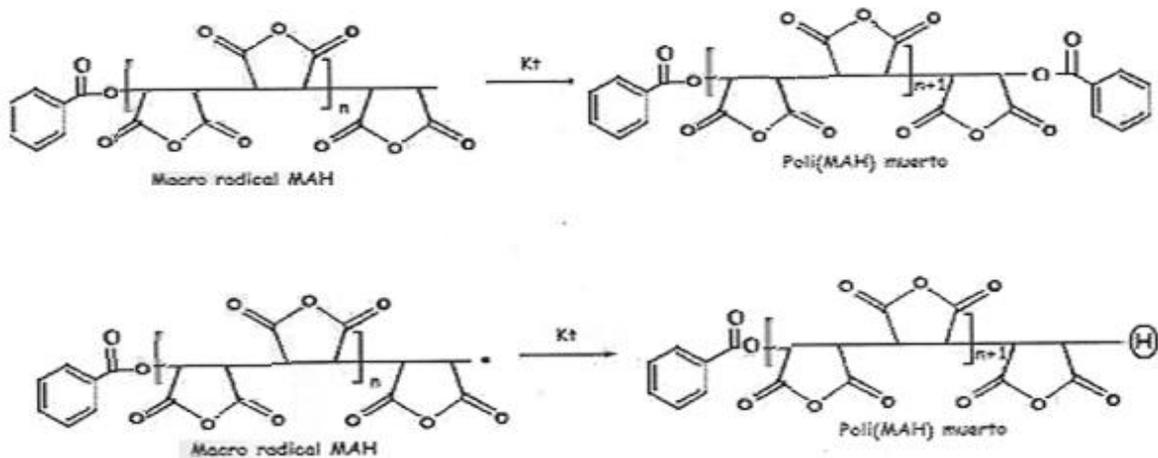


**Fig.2.5 Etapa de propagación en la homopolimerización de MAH.**

### C) Terminación.

La finalización de la homopolimerización se puede llevar a cabo mediante el acoplamiento de dos macro radicales de MAH. También se puede dar la terminación mediante la desproporción, que consiste en la transferencia de un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena de radical libre al extremo de otra cadena en crecimiento, quedando insaturado uno de los dos homopolímeros.

Cinéticamente en esta etapa se tiene una constante de velocidad de terminación ( $K_t$ ). Ver **Fig.2.6**.



**Fig. 2.6 Etapa de terminación en la homopolimerización de MAH<sup>[9]</sup>.**

#### **2.1.4 COPOLIMERIZACIÓN DEL MAH.**

##### **2.1.4.1 Copolimerización en cadena.**

La copolimerización en cadena se lleva a cabo con la mezcla de dos monómeros para formar productos poliméricos con dos o más estructuras diferentes en la cadena principal del polímero. En este proceso de polimerización en cadena, los dos monómeros son polimerizados simultáneamente generando un copolímero.

Los dos monómeros dentro del copolímero se encuentran en una determinada cantidad por concentraciones relativas y reactivas.

##### **2.1.4.2 Tipos de Copolímeros <sup>[7, 10]</sup>**

**a) Copolímeros al azar:** Los dos radicales pueden adicionarse a cualquiera de los monómeros y formar un copolímero con unidades de A y B distribuidas aleatoriamente, es decir los monómeros pueden seguir cualquier orden.



**b) Copolímeros alternantes:** El radical libre en crecimiento, que termina en una de las unidades, tiende a adicionarse al monómero opuesto y por ende los monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado.



**c) Copolímeros en Bloque:** En vez de tener una distribución mezclada de las dos unidades, el copolímero puede estar formado por secuencias largas de un monómero unidas a secuencias del segundo y éstas se distribuyen a lo largo de la cadena formando bloques de diferentes tamaños. Bajo condiciones particulares de polimerización, se pueden obtener polímeros dibloque A-B, que están formado por un solo bloque de cada secuencia o tribloques A-B-A o A-B-C formados por dos o tres tipos de monómeros.



**d) Copolímeros de injerto:** La cadena principal de las macromoléculas está formada por un tipo de unidad estructural. Presenta ramificaciones laterales formadas por cadenas que tienen unidades repetitivas del otro tipo, que aparecen como injertadas en la cadena principal.

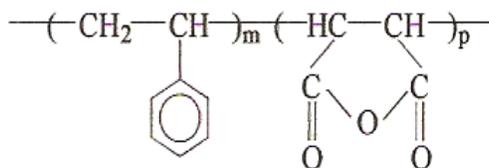


### 2.1.4.3 Factores que influyen en la copolimerización.

Los factores que afectan el curso de los procesos de copolimerización son muchos y más complejos que los que influyen en una homopolimerización. Cuando dos monómeros copolimerizan, la tendencia de cada uno a entrar en la cadena puede diferir marcadamente. Este fenómeno es conocido como tendencia a la composición y ha sido atribuida a la diferencia de reactividades de los monómeros en la mezcla, lo que quiere decir que el monómero más reactivo se incorpora al polímero en mayor proporción. Sin embargo, la incorporación de los monómeros en la cadena, no sólo depende de la reactividad relativa de cada uno, sino también de su concentración en la mezcla de reacción, por lo que el monómero que se encuentre en una concentración más alta, tendrá una mayor oportunidad de incorporación. En virtud de todo lo anterior, es claro que la composición resultante de un copolímero formado por dos monómeros A y B dependerá tanto de la reactividad relativa de cada uno de ellos como de su proporción en la mezcla de reacción.

Todas las diferencias estructurales expuestas anteriormente amplían los límites de las propiedades físicas disponibles para diseñar copolímeros.

En el presente proyecto se polimerizó MAH con estireno, obteniéndose el copolímero PMAH-ST mostrado en la **Fig.2.7**:



**Fig.2.7 Copolímero de MAH y ST.**

Los investigadores **Martínez y Neculqueo**<sup>[11]</sup> sintetizaron copolímeros de los monómeros MAH y estireno en disolución de acetona-tolueno utilizando AIBN como iniciador, obteniendo pesos moleculares entre  $(1.01-1.34) \times 10^5$  g/mol. Los investigadores **Atici y Akar**<sup>[12]</sup> reportaron la síntesis del copolímero de MAH y estireno en disolución de tolueno, utilizando PBO como iniciador, obteniendo productos de peso molecular de 22,000g/mol con una conversión del 95%.

## **2.2 PESO MOLECULAR DE LOS POLÍMEROS**<sup>[13]</sup>.

El peso molecular promedio **M** de un polímero es el producto del número promedio de unidades de repetición o monómeros representado por n y el peso molecular de dichas unidades. Las reacciones de polimerización producen polímeros con pesos moleculares heterogéneos, es decir, cadenas con números distintos de unidades de repetición. La distribución de pesos moleculares puede ser relativamente ancha, como ocurre para la mayoría de polímeros sintéticos. Puede también ser relativamente estrecha dadas las limitaciones estéricas y electrónicas. Las curvas bimodales son a menudo características de polimerizaciones que se producen siguiendo dos caminos o en dos ambientes distintos. Así, la mayoría de los polímeros sintéticos consta de moléculas de diferentes pesos moleculares y se dice que son polidispersos. Por otro lado, algunos polímeros de bajo peso molecular constan de moléculas con un valor de peso molecular determinado y se dice que son polímeros monodispersos.<sup>[11]</sup>

La viscosidad del producto fundido, la resistencia a la tracción (oposición que presenta un material al estiramiento, sujeto a un esfuerzo aplicado sobre éste mediante la aplicación de dos fuerzas que actúan en sentido opuesto), el módulo de elasticidad, la dureza o resistencia al impacto y la resistencia al calor y a la corrosión dependen del peso molecular de los polímeros, de la distribución estadística del mismo y de su naturaleza química.

La viscosidad  $\eta$  del producto fundido es normalmente proporcional al peso molecular promedio elevado a la 3.4.

$$\eta \propto M^{3.4}$$

Así, la viscosidad del producto fundido aumenta rápidamente con el peso molecular, siendo necesaria más energía para el procesado. Las propiedades mecánicas de los polímeros aumentan con el peso molecular hasta que se estabilizan a un cierto nivel.

Los oligómeros y otros polímeros de bajo peso molecular no son utilizados para aplicaciones en las que se requiere gran resistencia mecánica.

### 2.2.1 Valores promedio del peso molecular.

Se pueden describir varios momentos matemáticos mediante la curva de distribución diferencial o de frecuencias, con las correspondientes ecuaciones. El primer momento se denomina peso molecular promedio en número **Mn**. Cualquier medida que proporcione el número de moléculas, grupos funcionales o partículas, que se hallen en un peso determinado de muestra, permitirá el cálculo de **Mn**. El peso molecular promedio numérico, se calcula dividiendo la suma de los valores de los pesos moleculares individuales entre el número de moléculas.

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Los valores de **Mn** son independientes del tamaño molecular y son muy sensibles a la presencia de las moléculas pequeñas en la mezcla.

El peso molecular promedio en peso **Mw**, se determina a partir de experimentos en los que cada molécula o cadena contribuye a la medida final de acuerdo a su tamaño. Esta medida es más sensible al número de moléculas pesadas que el peso molecular promedio en número, el cual sólo depende del número total de partículas.

El peso molecular promedio en peso **Mw** es el momento de segundo orden o media cuadrática y se expresa como:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Las propiedades de la masa que se asocian con grandes determinaciones, tales como la viscosidad y la tenacidad, se hallan particularmente afectadas por el valor de **Mw**.

El peso molecular promedio viscoso **Mv** se aproxima al promedio en número o al promedio en peso dependiendo del exponente **a**, que es el parámetro de la ecuación viscosimétrica de Mark-Houwink:

$$M_v = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a}$$

Sin embargo, la elasticidad en estado fundido depende en mayor grado de **Mz**, que es el tercer momento o media cúbica y se expresa como:

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

Donde:

$M_i$  es cada uno de los pesos moleculares de la distribución de cada constituyente de la cadena polimérica.

$N_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$ .

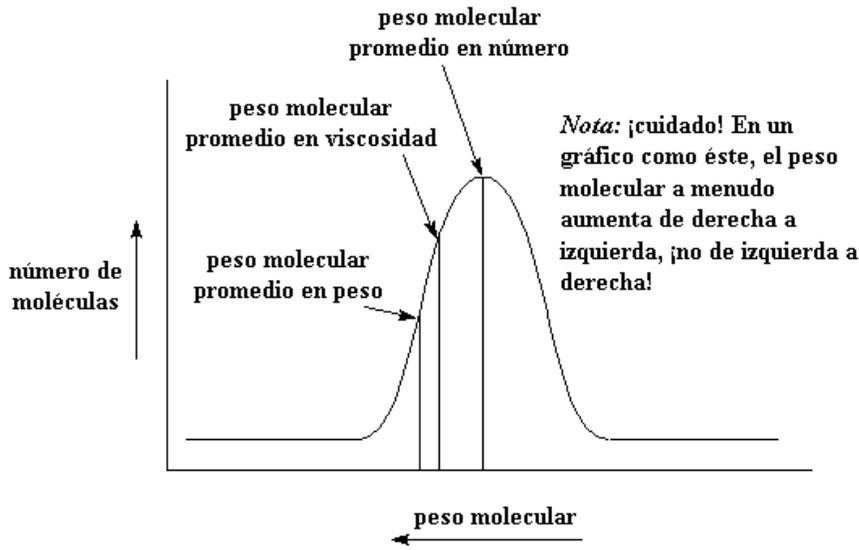
La relación de valores de los distintos promedios es:

$$M_n < M_v < M_w < M_z$$

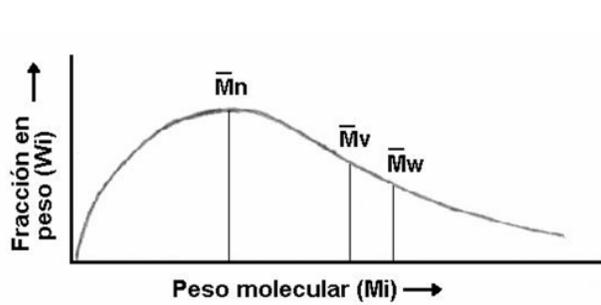
### **2.2.2 Índice de polidispersidad (IP).**

En la **Fig.2.8** puede notarse que  **$M_w$**  está más cercano a  **$M_v$**  que  **$M_n$** , siendo  **$M_v$**  en general de un 10 a 20% inferior a  **$M_w$** ; y por otra parte puede notarse que  **$M_n$**  está más cercano que los otros al máximo en una distribución gaussiana. El mismo comportamiento de los pesos moleculares promedio se tiene en una curva no gaussiana. El valor de  **$M_n$**  está influido por la fracción de bajo peso molecular mientras que  **$M_w$**  por la fracción de alto peso molecular.

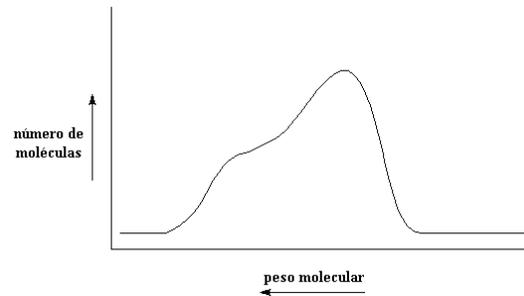
**Distribución de pesos moleculares.**



a)



b)



c)

**Fig.2.8 Curva distribución de pesos moleculares en donde se muestra la localización de los diferentes pesos moleculares promedio en: a) una curva gaussiana, b) una curva no gaussiana y c) curva de distribución de peso molecular no ideal.**<sup>[10]</sup>

La relación  $M_w/M_n$  depende de la anchura de la curva y es usada como una medida de polidispersidad del polímero. Para todos los polímeros esta relación es siempre mayor que uno y se incrementa con el aumento de la polidispersidad.

$$IP = M_w/M_n$$

Cumpléndose en todos los casos que:

$$Mw/Mn \geq 1$$

El caracterizar un polímero considerando únicamente **Mn** sin tener en cuenta la polidispersidad puede resultar sumamente engañoso ya que las propiedades de un polímero dependen en mayor grado de las moléculas de mayor tamaño que las más pequeñas.

Cuanto más se aleje **IP** de la unidad, mayor será la amplitud de la distribución y estos polímeros presentarán propiedades mecánicas inferiores a las de aquellos que presenten una distribución más angosta.

### **2.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ.**

El índice de fluidez (IF) es una prueba reológica que se realiza a un polímero para conocer su fluidez. Se mide en **g/10min**. Se define como la cantidad de material (medido en gramos) que fluye a través del orificio de un dado capilar en 10 minutos, manteniendo constantes presión y temperatura.

El IF consiste en tomar una cantidad de polímero a una temperatura conocida mayor a su Tg (Temperatura de transición vítrea) y obligarlo con la fuerza de gravedad y un peso dado a fluir a través de un orificio en un periodo determinado (norma ASTM-D1238).

La prueba no dura 10 minutos, sino que puede durar un minuto o menos, pero de forma continua y después se ajusta al valor de las unidades adecuadas.

**La fluidez del polímero es función de:**

La presión ejercida (peso del émbolo).

Diámetro del orificio.

Viscosidad del material.

Esta propiedad se utiliza particularmente para indicar la uniformidad de la tasa de flujo del polímero en un proceso de transformación, y por lo tanto, es un dato indicativo de otras propiedades físicas del polímero. Así, el índice de fluidez es una medida indirecta del peso molecular y del procesamiento de los termoplásticos.

El índice de fluidez no es una propiedad intrínseca del polímero sino un parámetro empírico que depende de las propiedades físicas y de la estructura molecular del polímero. La medida del índice

de fluidez es inversamente proporcional a la viscosidad del material en estado fundido y al peso molecular de éste.

## **2.4 EXTENSIÓN DE CADENA<sup>[14]</sup>.**

La extensión de cadena para el PET virgen o para el PET reciclado es un proceso en donde un material di- o polifuncional de bajo peso molecular reacciona con los grupos terminales carboxilo e hidroxilo para combinar químicamente las cadenas rotas del PET mediante el proceso de extrusión reactiva.

Se pueden seguir tres tipos de reacciones con el PET:

- 1) Reacción de bloque, en donde la molécula del extensor de cadena reacciona con una cadena de PET.
- 2) Reacción de pareja, en donde una molécula del extensor de cadena se une a dos cadenas de PET. Este es el principal objetivo de la extensión de cadena.
- 3) No hay reacción, en este caso el extensor de cadena falla en la reacción.

La reacción de bloque es una etapa de iniciación para la reacción en pareja y las condiciones de la reacción están determinadas por la concentración del extensor de cadena. Se espera que estos tres casos se apliquen para el extensor de cadena o para reacciones altamente controladas. Pero también las reacciones con ramificaciones son inevitables.

La extensión de cadena por el proceso de extrusión reactiva es una atractiva elección para favorecer el incremento en la viscosidad del PET porque sólo requiere de un sistema tradicional de extrusión.

### **2.4.1 Efecto de los grupos terminales.**

Los grupos terminales hidroxilo y carboxilo presentes en el PET reciclado juegan un papel crucial al incrementar o disminuir el peso molecular durante el procesamiento. Este comportamiento ha sido reportado y se observa una disminución en el peso molecular al incrementarse los grupos carboxilo. Los grupos carboxilo terminales son uno de los principales productos de la degradación térmica del PET, por lo que el contenido de estos grupos es un buen indicador de las reacciones de degradación. Esto implica que la oxidación del PET durante el procesamiento es promovida por los grupos carboxilo.

El peso molecular de la cadena puede ser determinado por el contenido de los grupos carboxilo. También la disminución del contenido de los grupos hidroxilo es asociada con el incremento de la extensión de cadena durante el procesamiento. El único propósito del proceso de extensión de cadena es activar la reacción de unión entre las moléculas de PET. Sin embargo el entrecruzamiento o la reacción de las ramificaciones son inevitables y es muy importante minimizarlas.

La reacción de entrecruzamiento se inicia por la formación de radicales peróxidos; que son hidroperóxidos inestables y radicales libres que se producen por la sustracción del hidrógeno de la cadena del polímero. El proceso termina cuando dos radicales se combinan para incrementar el peso molecular, mejorando la estabilidad térmica. Es importante en el proceso de extensión de cadena evitar un porcentaje alto de entrecruzamiento y la formación de gel, el cual provoca un efecto negativo en las propiedades mecánicas del producto y en la estabilidad térmica.

#### ***2.4.2 Extensores de cadena.***

Las mezclas de PET virgen con extensores de cadena para incrementar la viscosidad se concentran en la evaluación del potencial de éstos. El tipo de aditivo di- o polifuncional extensor de cadena, preferentemente debe ser uno que presente alta velocidad de reacción sin generar subproductos. Algunos extensores han demostrado un buen desempeño para PET lineal, como son los diepóxidos, la bis-oxazolina y la bis-5,6-hidro-4h-1,3-oxazina.

Los extensores pueden ser clasificados de acuerdo a la relación con el PET. En un primer caso, el extensor de cadena reacciona en forma efectiva con el grupo terminal carboxilo, para el alargamiento de la cadena; por reducción total del contenido de carboxilos, mejorando la estabilidad térmica e hidrolítica, lo cual ayuda a mantener el peso molecular durante el proceso de fundido, algunos ejemplos de éstos son:

2,2-bis (2-oxazolina), 2,2-bis (5,6-dihidro-4h-1,3oxazina) y N, N-hexametileno-bis (2-carbonil-1,2-oxazolina).

Otro tipo de extensor de cadena es el extensor reactivo hidroxilo, éste es más efectivo con PET de bajo peso molecular producido por policondensación, porque el contenido de hidroxilos predomina sobre los grupos terminales carboxilo. El extensor reactivo de cadena hidroxilo puede incrementar la viscosidad rápidamente, un ejemplo de este tipo es el 2,2-bis (3,1-benzoxamino).

Es necesario hacer mención que algunos extensores han presentado desventajas al ser utilizados, ya que no generan las propiedades requeridas del producto terminado.

#### ***2.4.3 Variables experimentales en el proceso de extensión de cadena.***

La influencia de variables tales como la concentración del extensor de cadena y el tiempo de reacción sobre el PET virgen y el PET reciclado son significativamente importantes. La concentración del extensor ha sido el principal parámetro examinado en el proceso de extensión de cadena durante la extrusión reactiva.

Teóricamente la cantidad que se requiere de extensor es calculada de acuerdo a la reacción de extensión en condiciones ideales. Experimentalmente al utilizar una gran cantidad de extensor resulta en la formación de geles.

El tiempo de residencia de la mezcla reactiva para algunos extensores requiere de un tiempo específico para ser adicionados y así unir cadenas cortas, evitando desarrollar reacciones de bifurcaciones densas y entrecruzamientos.

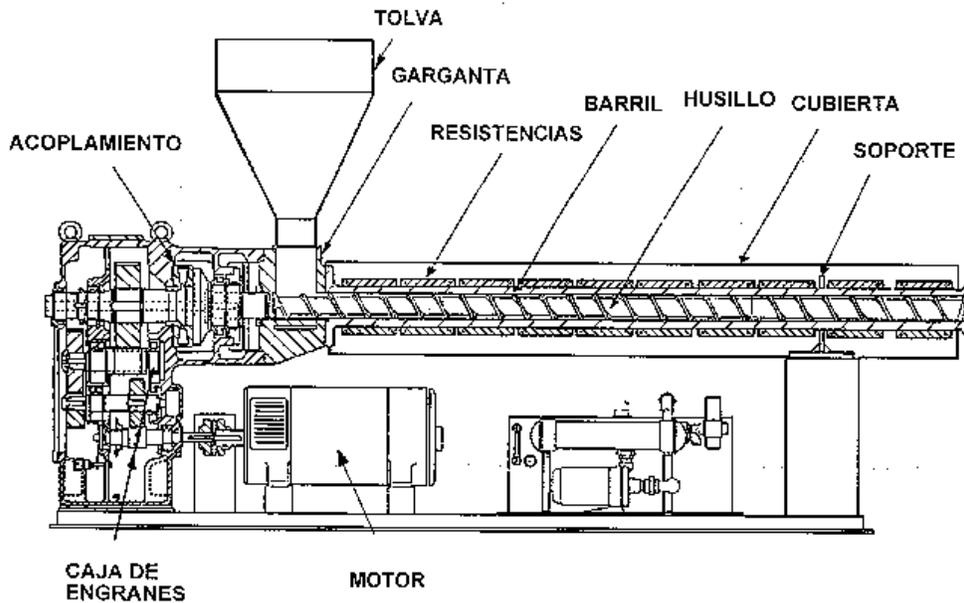
Durante el procesamiento del PET reciclado surge una competencia entre degradación y la reacción de extensión de cadena. Utilizando nitrógeno en el proceso, se promueve la reacción de extensión produciendo un PET reciclado con alto peso molecular. Sin embargo, el uso de nitrógeno es considerado como no factible para la extrusión reactiva en aplicaciones comerciales debido a las complicaciones por la instalación del equipo y por el costo.

## **2.5 EXTRUSIÓN.** <sup>[13]</sup>

El proceso de extrusión es la técnica de procesamiento de polímeros más importante a nivel industrial, debido a que gran parte de los polímeros al ser procesados pasan por un extrusor. Este proceso se puede definir como un proceso en el que el material es forzado a fluir de una manera continua a través de un dado, el cual le confiere una forma para obtener un producto. En este caso el tornillo o husillo está convirtiendo continuamente el polímero sólido en fundido, el cual tiene muy alta viscosidad, desplazándolo a través del dado a presiones altas. El polímero sólido generalmente está en forma de gránulo o polvo, el cual es alimentado a la tolva del extrusor; este polímero puede estar mezclado con otros polímeros o aditivos, como pueden ser plastificantes, antioxidantes, pigmentos, lubricantes, espumantes, extensores de cadena, etc.; estos aditivos afectarán sus propiedades.

El tipo de extrusor más empleado es el de monohusillo. Los extrusores de doble husillo también son utilizados para mejorar el mezclado. El extrusor consiste esencialmente en un tornillo sin fin (husillo), colocado cerca de un barril cilíndrico (camisa), con el suficiente espacio para permitir que el tornillo gire. En la **Fig.2.9** se esquematizan las partes principales de este tipo de extrusor.

El polímero sólido es fundido, homogenizado y desplazado a través del dado a presiones y temperaturas altas. La energía calorífica proviene del barril caliente, el cual es equipado con resistencias que suministran la energía por conducción al polímero y mediante la energía mecánica de rotación del husillo, la cual es convertida por disipación viscosa en energía térmica. Además de transportar al polímero hacia el dado y fundirlo, el husillo mezcla y homogeniza al fundido. Esto lo realiza a pesar del relativamente corto tiempo de residencia del polímero en el extrusor, esto previniendo la degradación térmica del polímero. El polímero actúa como lubricante entre las hélices o vueltas del husillo y el barril o camisa.



**Fig.2.9 Elementos principales que conforman un extrusor monohusillo.**<sup>[9]</sup>

### **2.5.1 Zonas características en un extrusor**<sup>[15]</sup>.

**Zona de alimentación:** Aquí la densidad del polímero es menor. La función de esta zona es precalentar el polímero y transportarlo a las zonas subsecuentes. La profundidad de husillo es mayor, permitiendo a los sólidos avanzar a la misma velocidad que en las otras secciones del husillo. La longitud de esta zona es para asegurar la alimentación adecuada.

En términos generales se puede establecer lo siguiente:

La fricción es la responsable de mover los sólidos.

La velocidad tangencial es mayor en la parte que roza con el cañón.

Si se llega a fundir el material por efecto de la fricción, se produce una capa que funciona como lubricante.

**Zona de compresión:** En esta zona disminuye la profundidad del canal. También se extrae el aire atrapado entre los gránulos o pellets. La transferencia de calor desde las paredes se mejora conforme el grueso del material disminuye. A continuación la densidad del material cambia conforme se va fundiendo el material.

Para esta zona se establece lo siguiente:

El 40% de la plastificación o fundido se realiza mediante presión y fricción del material contra las paredes del husillo y cañón.

Comienza cuando la temperatura del plástico rebasa el punto de fusión o plastificación del material.

Las resistencias ayudan a mantener una temperatura uniforme.

**Zona de dosificación:** Su función es homogenizar al fundido y que la alimentación al dado sea de buena calidad a temperatura y presión constantes.

Para esta región se establece que:

El transporte del plástico se rige por las leyes de transporte de fluidos no newtonianos.

Un fluido no newtoniano varía su viscosidad, puede comprimirse y fluye en forma laminar, la capa de en medio va más rápido y las de las orillas más lento. La diferencia de velocidades puede ser muy grande y ésta depende de la presión y de los obstáculos que tenga para fluir. El esfuerzo mecánico al que se somete el plástico al fluir se llama corte.

Con respecto al mezclado en el interior de un extrusor se observa que el husillo, por sí mismo, realiza la función de mezclado. Aunque esta es muy pobre. Usualmente se agregan secciones especiales de mezclado en los husillos, éstas se encuentran siempre en el transcurso de la zona de dosificación y pueden existir también fuera del husillo.

Las propiedades de flujo de cada plástico son importantes para conservar las propiedades mecánicas del producto.

**Zona del dado:** En esta zona se localiza una malla de empaque y un plato perforado llamado plato rompedor. La función de la malla o del plato es eliminar material extraño.

El aspecto más importante en un dado es el flujo correcto del plástico, y éste depende principalmente de la presión, la temperatura y las características del polímero a procesar. El diseño mecánico debe considerar dichas características.

**Dado del extrusor:** Es un bloque de acero con una abertura a través de la cual el polímero fluye, formando de esta manera la forma deseada. Así, por ejemplo, existen dados para la elaboración de película.

El flujo del polímero fundido a través del dado debe ser lo más hidrodinámico posible (se considera la velocidad, presión y gasto del fluido) para evitar zonas de baja velocidad, pues se puede provocar la degradación del material, la formación de geles y en casos severos la carbonización y corrosión en las superficies internas del dado. Estas impurezas pueden contaminar el producto.

El dado se mantiene caliente para facilitar el flujo a través de él, pudiéndose controlar la temperatura en su interior, también para reducir la viscosidad en las paredes interiores y con ello reducir la resistencia al flujo en los labios; así como para obtener un mejor acabado superficial y menor hinchamiento del producto.

En esta pieza mecánica se consolidan características del producto terminado como resistencia mecánica, acabado superficial y apariencia.

### **2.5.2 Relación L/D<sup>[15]</sup>**

Relación longitud / diámetro del husillo (L/D), donde:

L: Es la longitud del primer al último álabe.

D: Diámetro nominal.

Se puede decir que esta relación es indicador de la capacidad de plastificación del husillo. A mayor longitud, mayor capacidad de plastificación y mejor mezclado. A mayor diámetro, mayor productividad.

### **2.5.3 Extrusión reactiva<sup>[16]</sup>.**

En este caso el extrusor se utiliza con la finalidad de llevar a cabo reacciones químicas para el procesamiento y manufactura de polímeros logrando cambios químicos para obtener una selección de las propiedades derivadas de la mezcla de dichos polímeros. La extrusión reactiva puede considerarse como una especialidad de Ingeniería que combina dos actividades comúnmente dispersas o separadas; una de ellas es la síntesis o modificación de macromoléculas en laboratorio, y la otra es el procesamiento del polímero para la obtención de productos terminados.

Algunas ventajas de la extrusión reactivas son:

- 1) Se mejoran en el proceso los problemas de transferencia de masa y de calor que usualmente se tienen en un reactor de polimerización, debido al incremento en la viscosidad, gracias a la capacidad de los extrusores de formar capas delgadas de polímero en forma continua, lo que minimiza los gradientes de temperatura y mejora la homogeneidad en el mezclado de los polímeros.
- 2) Factores económicos. El hecho de que en extrusión no se utilicen disolventes resulta en una considerable reducción en los gastos de materia prima y no es necesario invertir en un equipo de recuperación de disolventes, ya que el extrusor puede utilizarse como reactor y equipo de procesamiento.

Las reacciones siguientes se pueden llevar a cabo en un extrusor:

- 1) La funcionalización de polímeros para la obtención de materiales que pueden ser utilizados como compatibilizantes de mezclas.

- 2) Modificación de polímeros mediante la inserción de un monómero o mezclas de monómeros en la cadena principal, con el propósito de mejorar las propiedades del polímero virgen.
- 3) Polimerización por radicales libres, aniónica, catiónica y por condensación de monómeros u oligómeros.
- 4) Para la obtención de polímeros de alto peso molecular.
- 5) Modificación de la distribución de pesos moleculares de un polímero (usualmente poliolefinas) por degradación o entrecruzamiento controlado.

Las principales variables que pueden ser controladas durante la extrusión son:

- 1) La velocidad de rotación del husillo.
- 2) La distribución de temperaturas, obtenida de la temperatura en cada zona del extrusor.
- 3) La presión en el dado.

## **2.6 POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)<sup>[17]</sup>.**

Las propiedades físicas del PET y su capacidad para cumplir diversas especificaciones técnicas han sido las razones por las que el material haya alcanzado un desarrollo relevante en la producción de fibras textiles y en la producción de una gran diversidad de envases, especialmente en la producción de botellas, bandejas, flejes y láminas.

### **2.6.1 Propiedades principales.**

Cristalinidad y transparencia. Las propiedades físicas del PET y su capacidad para cumplir diversas especificaciones técnicas y cargas de colorantes. Buen comportamiento frente a esfuerzos permanentes, alta resistencia al desgaste, muy buen coeficiente de fricción, buena resistencia química, buenas propiedades térmicas, muy buena barrera a CO<sub>2</sub>, aceptable barrera a O<sub>2</sub> y humedad. Es compatible con otros materiales de barrera que mejoran en su conjunto la calidad de los envases y por lo tanto permiten su uso en mercados específicos. Es totalmente reciclable, aprobado para su uso en artículos que deban estar en contacto con productos alimentarios. Es de alta rigidez y dureza. Tiene altísima resistencia a los esfuerzos permanentes, su superficie es barnizable y posee gran estabilidad al calor.

#### **2.6.1.1 Desventajas.**

Secado: Todo poliéster tiene que ser secado a fin de evitar la hidrólisis y con ello la pérdida de propiedades. La humedad del polímero al ingresar al proceso debe ser de máximo 0.005%. Los equipos de inyección-soplo con biorientación suponen una buena amortización en función de gran producción. En extrusión-soplo se pueden utilizar equipos convencionales de PVC, teniendo más versatilidad en la producción de diferentes tamaños y formas. Temperatura: Los poliésteres no mantienen buenas propiedades cuando se les somete a temperaturas superiores a los 70°C. Se han logrado mejoras modificando los equipos para permitir llenado en caliente. Excepción: el PET

cristalino (opaco) tiene buena resistencia a temperaturas de hasta 230 °C. Intemperie: No se aconseja el uso permanente en intemperie.

### 2.6.1.2 Ventajas.

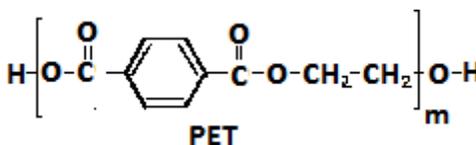
Propiedades únicas: Claridad, brillo, transparencia, barrera a gases u aromas, impacto, termoformabilidad, fácil de imprimir con tintas, permite cocción en microondas. Costo/Desempeño: El precio del PET ha sufrido menos fluctuaciones que el de otros polímeros como PVC, PP, LDPE, GPPS en los últimos 5 años. Disponibilidad: Hoy se produce PET en Sur y Norteamérica, Europa, Asia y Sudáfrica. Reciclado: El PET puede ser reciclado dando lugar al material conocido como PETR, lamentablemente el PETR no puede emplearse para producir envases para la industria alimenticia debido a que las temperaturas implicadas en el proceso no son lo suficientemente altas como para asegurar la esterilización del producto.

### 2.6.1.3 Otras características del PET. (Ver tabla 2.3).

Biorientación: Permite lograr propiedades mecánicas y de barrera con optimización de espesores. Cristalización: Permite lograr resistencia térmica para utilizar bandejas termoformadas en hornos a elevadas temperaturas de cocción. Esterilización: El PET resiste esterilización química con óxido de etileno y radiación gamma.

**Tabla 2.3 Datos técnicos del PET.**

cristalinidad	>50%
punto de fusión	aprox. 252/260°C
temperatura de transición vítrea	81°C
contenido en grupos carboxílicos	20mval/kg
densidad aparente aprox.	0.85 g/cm <sup>3</sup>
resistencia a la tracción ASTM D638	560-750 kg/cm <sup>2</sup>



**Fig.2.10 Estructura química del PET.**

### 2.6.1.3 Resistencia química del PET.

Buena resistencia a: grasas y aceites presentes en alimentos, soluciones diluidas de ácidos minerales, álcalis, sales, jabones, hidrocarburos alifáticos y alcoholes. Poca resistencia a: disolventes halogenados, aromáticos, cetonas de bajo peso molecular y bases.

#### **2.6.1.4 Propiedades físicas y procesamiento.**

El PET presenta una estructura molecular (ver **Fig.2.10**) con cierta regularidad necesaria para tener un potencial de cristalización. Debido a la presencia de los anillos aromáticos en su cadena, (ver **Fig.2.11**) el PET presenta una moderada flexibilidad molecular que se refleja en que su temperatura de transición vítrea se encuentra en torno a los 70-80°C. Esto hace que su capacidad para cristalizar sea controlada por las condiciones de enfriamiento. Así, la densidad del PET puede variar desde 1,33-1,34 g/cm<sup>3</sup> para un material amorfo hasta aproximadamente 1,45-1,51g/cm<sup>3</sup> para el caso semicristalino, éste último particularmente dependiente y proporcional al contenido de dietilenglicol (DEG) que puede generarse durante el proceso de síntesis.

Si una muestra amorfa es calentada cerca de 80°C se induce la cristalización que genera una considerable distorsión dimensional, contracción y opacidad, por lo que limita la temperatura de trabajo. Otro factor a tener en cuenta durante el procesamiento es su carácter higroscópico y que en su estado fundido presenta una alta sensibilidad a la degradación hidrolítica de ahí que sea práctica común en la industria realizar ciclos previos de secado a temperaturas mayores a su T<sub>g</sub> (entre 140-160°C) por períodos de hasta 6 horas antes de cualquier etapa de procesamiento.

Otro factor que limitó en sus inicios el moldeo por inyección fue su inherente baja viscosidad del fundido que es altamente sensible a la temperatura, por lo que las temperaturas de procesamiento se encuentran muy cercanas a su temperatura de fusión (entre 270-290°C), para evitar el goteo en el dado. Parte de este inconveniente ha sido solucionado al diseñar los equipos tal que incorporen sistemas que controlen el flujo libre a través del dado.

Desde el punto de vista ambiental es la resina que presenta mayores aptitudes para el reciclado, ostentando el número 1 rodeado de tres flechas formando un triángulo, en el fondo del envase.

El PET reciclado no se destina a nuevos envases para bebidas o alimentos en contacto permanente (al menos no el PET reciclado mecánicamente) debido a que las temperaturas implicadas en el proceso no son lo suficientemente altas para asegurar la esterilización del producto. De manera que el uso del PETR no reduce la necesidad de nuevas cantidades de PET virgen necesaria para los recipientes de alimentos. Lo que constituye un problema, ya que la producción del PET utiliza grandes cantidades de petróleo, una fuente valiosa y no renovable.

#### **2.6.2 Reciclado del PET.**

El reciclado es el reproceso de los materiales, en este caso del PET, para acondicionarlos con el propósito de integrarlos nuevamente a un ciclo productivo como materia prima.

Las hojuelas de PETR se pueden usar directamente en la producción de fibras (siendo indispensable el paso por la fase de extrusión). Las fibras que se obtienen del PET se utilizan después en la producción de los más diversos artículos textiles: ropa variada, relleno de almohadas y edredones, colchas, tapizados para la industria automóvil, etc.

Actualmente la industria de la fibra es el principal cliente de estos materiales PETR, pero se están abriendo más mercados. Las aplicaciones incluyen botellas para cualquier producto líquido, empaques industrial, embalajes especiales y alimentos. Generalmente el PETR puede ser adquirido en forma de pedacitos no cristalizados, pedacitos cristalizados y pellets cristalizados. Existen dos tipos básicos usados por los procesadores industriales:

PET postindustrial: Desechos producidos en operaciones de arranque resultado de las operaciones del proceso, los cuales no se utilizan nuevamente en el artículo que se está fabricando.

PET postconsumo: Es material usado en algún producto, el cual, cualquier consumidor ha utilizado y desechado. Principalmente son botellas gaseosas recicladas, las cuales se agrupan por reconocimiento de su forma y no por el símbolo de reciclado.

## **2.7 POLIANHÍDRIDO MALEICO<sup>[5]</sup>**

### **2.7.1 Usos del PMAH.**

Los homopolímeros de MAH realizados en este proyecto tienen numerosas aplicaciones. Estos polímeros pueden ser utilizados como agentes de entrecruzamiento para alcoholes polivinílicos o para otros polímeros que contengan grupos hidroxilo o amino. También pueden ser agentes entrecruzantes para resinas epóxicas. Se emplean en la industria textil para el tratamiento de diversas telas como algodón y lana. Estos homopolímeros se pueden esterificar con alcoholes y con ello pueden tener aplicación en productos personales como shampoo para cabello; en cosméticos y lociones. En su forma de ésteres son utilizados en formulaciones para la producción de aditivos. Estos homopolímeros se pueden convertir en amidas reaccionando con amonio o aminas apropiadas y con ello se pueden utilizar como aditivos en aceites, como dispersantes, inhibidores y floculantes. A los homopolímeros se les hace reaccionar con diaminas para obtener polvos termoestables; los cuales no muestran cambios después de los 400°C por largos periodos. Estos homopolímeros pueden ser utilizados como polielectrolitos. También pueden ser utilizados como reguladores de tamaño de partícula en polimerizaciones de emulsión y suspensión. Estos homopolímeros y sus derivados pueden ser utilizados como adelgazantes, agentes de suspensión y estabilizantes en formulaciones de detergentes.

### **2.7.2 Controversias sobre estructura del PMAH.**

En el plano científico, la síntesis de este homopolímero ha propiciado controversia desde la década de los 60, ya que algunos investigadores y sus equipos de trabajo sostienen que al llevarse a cabo la homopolimerización del MAH, el producto sintetizado no corresponde a la estructura del PMAH, sino que lo que se obtiene es la estructura de la ciclopentanona; mientras que otros afirman que lo que se obtiene es la estructura del PMAH. Todo lo anterior basándose en estudios de varias técnicas de caracterización y en la metodología de su síntesis. Por otro lado, también está en discusión la forma precisa en que se lleva a cabo la descarboxilación del monómero

(emisión de CO<sub>2</sub> durante la reacción) y cómo impacta la naturaleza del iniciador en la reacción y en su cuantificación, además de la magnitud en que influye en la generación del PMAH. <sup>[6, 18, 19]</sup>

**Ma, Lu** llevaron a cabo una homopolimerización catalítica para establecer pesos moleculares y determinar la estructura obtenida por este tipo de polimerización. Una afirmación de estos investigadores es que la polimerización y la descarboxilación son dos reacciones independientes. <sup>[6]</sup>

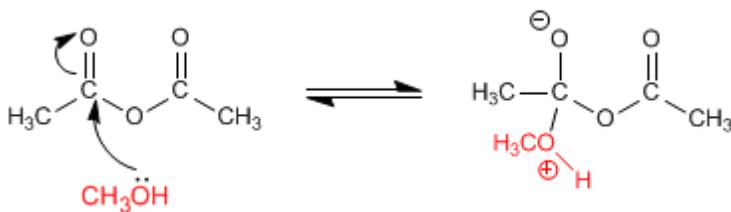
Hasta la fecha el saber o predecir a ciencia cierta el comportamiento del MAH al llevar a cabo la reacción de homopolimerización no se ha dado en su totalidad, ya que existen factores de diversa índole (condiciones de reacción, complejidad del monómero, productos colaterales, ramificaciones, etc.) que no se han podido controlar.

## 2.8 REACCIÓN DE ANHÍDRIDOS CON ALCOHOLES<sup>[20]</sup>.

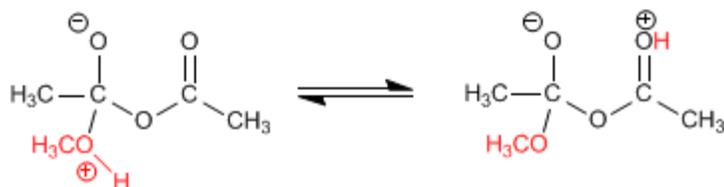
Los anhídridos reaccionan con alcoholes para formar ésteres. La reacción puede realizarse sin catálisis ácida, bajo ligera calefacción.

El mecanismo de la reacción consiste en la adición del alcohol con posterior eliminación del ácido acético, en caso del metanol (ver **Fig.2.11**).

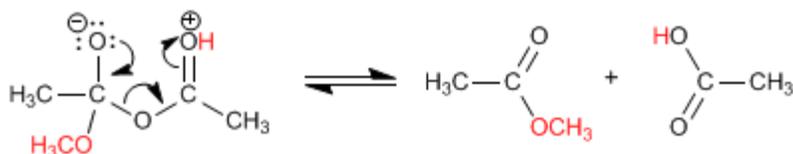
### Etapa 1. Adición del alcohol



### Etapa 2. Equilibrio ácido-base



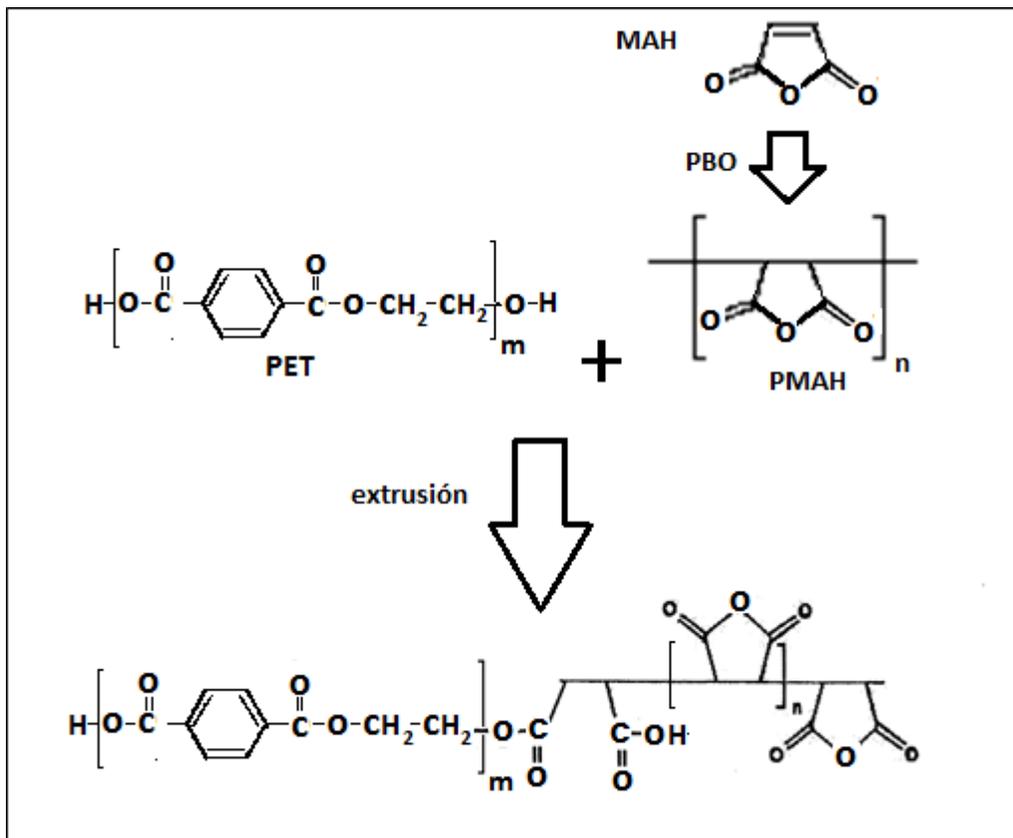
### Etapa 3. Eliminación



En el presente trabajo, en lugar del grupo metilo se tiene la cadena de PET.

**Fig.2.11 Mecanismo de reacción entre anhídridos y alcoholes.**

Basándose en la información expuesta para el presente proyecto la reacción queda como sigue:



*Fig. 1.1 Reacción de extensión de cadena del PMAH sobre el PET.*

## Capítulo 3: PARTE EXPERIMENTAL.

### A) Metodología para las diferentes síntesis.

### B) Procesamiento del PET con aditivo.

---

#### Resumen de Capítulo

Se muestran primeramente los reactivos empleados, posteriormente las técnicas de purificación de reactivos y disolventes seguidas por la metodología general y las tablas donde se resumen las cantidades de los componentes usadas en las síntesis. Enseguida se da un breve comentario sobre los productos obtenidos. Finalmente se expone la metodología para los experimentos de evaluación del índice de fluidez y viscosidad, de extrusión y la descripción del equipo utilizado.

#### C) Metodología para las diferentes síntesis.

En la **Tabla 3.1** se muestran los materiales empleados en todas las síntesis del aditivo y en el procesamiento del PET con los productos de PMAH obtenidos.

**Tabla 3.1 Reactivos empleados.**

Iniciadores	Monómeros:
Azobisisobutironitrilo (AIBN, de Aldrich 70%),	estireno (Aldrich, 90% )
Peróxido de benzoílo (PBO) (Aldrich, 70%)	Anhídrido maleico (MAH, Aldrich, 99%)
PBO (Aldrich, 98%)	MAH (Idesa, grado industrial)
<b>Disolventes grado reactivo de JT BAKER</b>	<b>Desecantes de JT Baker grado reactivo:</b>
Acetona	cloruro de calcio
Cloroformo	carbonato de potasio
Dioxano	hidróxido de sodio
Etol	sodio metálico
Hexano	sulfato de magnesio
Tolueno	mall molecular de 3 Å y 4 Å
Xileno	<b>Indicador para el secado disolventes</b>
	benzofenona
<b>Polímeros</b>	<b>PET-R</b>
PET cristalino Invista-bebidas no carbonatadas	PET preforma PLAFUSA
PET cristalino Nanya	PET de botella APREPET

## **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LOS DIFERENTES ADITIVOS.**

### **3.1 PURIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS Y DISOLVENTES UTILIZADOS.<sup>[21]</sup>**

**ACETONA:** Se añade  $\text{CaCl}_2$  al matraz que contiene la acetona y se deja reposando durante 24h. Posteriormente se destila en atmósfera de nitrógeno y se recibe en malla molecular de 3 Å previamente calentada a  $150^\circ\text{C}$  durante 3h y enfriada bajo corriente de  $\text{N}_2$ .

**CLOROFORMO:** Se añade  $\text{K}_2\text{CO}_3$  al matraz que contiene el cloroformo y se deja reposar durante 24 h. Se destila en atmósfera de  $\text{N}_2$  y se guarda sobre malla molecular anhidra (preparada como se indica en el párrafo anterior).

**DIOXANO:** Se pone a reflujo dioxano fresco (i.e. sin peróxidos) un par de horas sobre lentejas de hidróxido de sodio y se destila. Se le extrude (sodio metálico en hilos) y se adiciona un cristal de benzofenona como indicador. Se pone a reflujo durante el tiempo necesario para que vire a azul el indicador. Se destila en atmósfera de nitrógeno y se recibe en malla molecular de 3 Å previamente calentada a  $150^\circ\text{C}$  durante 3h.

**ETANOL:** Este disolvente se trató por secado dinámico; esto es, haciendo pasar el etanol por una columna rellena de malla molecular de 4 Å anhidra en atmósfera de nitrógeno y recibéndolo en un matraz conteniendo también malla molecular previamente calentada y enfriada con nitrógeno.

**ESTIRENO<sup>[22]</sup>:** Se lava tres veces con una disolución acuosa al 10% en peso de  $\text{NaOH}$  para remover el inhibidor que tiene el estireno. Posteriormente, a la fase orgánica (estireno) se le agrega  $\text{MgSO}_4$  para eliminar el agua residual y se deja reposar durante 12h. Se decanta el estireno y se destila a presión reducida (el matraz con el destilado puede ser enfriado con nitrógeno líquido para acelerar la condensación). Ver **Fig.3.1**.

**HEXANO:** A un matraz que contenga n-hexano se le introduce sodio metálico (verificando que el desprendimiento de burbujas de hidrógeno sea bajo) y se lleva a reflujo durante 4h. Después se procede a destilarlo en atmósfera de nitrógeno. Finalmente se le introduce al hexano recién destilado malla molecular de 4 Å previamente secada (ver procedimiento en Acetona). Ver **Fig.3.1**.

**MAH<sup>[22]</sup>:** La cantidad a purificar de MAH se coloca en un matraz erlenmeyer y se le adiciona cloroformo anhidro con agitación continua y calentamiento hasta disolución completa (pueden quedar algunas partículas insolubles del ácido maleico que se hayan formado por hidrólisis). Se filtra esta disolución en caliente para separar las partículas insolubles y se enfría en baño de hielo para promover la cristalización del anhídrido. La separación de los cristales del MAH de las aguas madres se efectúa por filtración en embudo Buchner a presión reducida. El procedimiento se repite nuevamente. Finalmente el MAH puro (después de dos recristalizaciones) es secado a presión reducida.

**TOLUENO:** Se le agregan con precaución pequeños trozos de sodio metálico y benzofenona (como indicador), posteriormente se le lleva a reflujo con agitación magnética hasta que el tolueno ha

virado a una tonalidad de color azul. Se procede a destilarlo en atmósfera de  $N_2$  y después se recibe en malla molecular anhidra de 4 Å.

**XILENO:** Se le agregan pedazos pequeños de sodio metálico y benzofenona (como indicador) y se lleva a reflujo con agitación magnética. Cuando el xileno se torna azulado entonces se destila en atmósfera de nitrógeno y se recibe en malla molecular de 4 Å previamente calentada a  $150^\circ C$  durante 3h.



**Fig.3.1 Algunas técnicas de purificación de reactivos. a) Columna con malla molecular para secado dinámico, b) Destilación de estireno a presión reducida, c) Destilación de MAH a presión reducida, d) Hexano con sodio metálico en hilos.**

### 3.2 HOMOPOLIMERIZACIÓN DE MAH. <sup>[3, 5]</sup>

Se presentan a continuación procedimientos típicos para las distintas homopolimerizaciones en estado fundido (Rf#), disolución (Rd#) y de los copolímeros (Rc#). Donde f, d y c corresponden al tipo de reacción: fusión o fundido, disolución y copolimerización respectivamente y # corresponde al número de reacción. Las cantidades específicas se muestran en las tablas indicadas en cada descripción. El reactor usado para todas las reacciones consiste en un matraz de bola de 1L de cuatro bocas, una entrada para agitación mecánica, otra para condensador de agua, otra para un termopar y alimentación de N<sub>2</sub> y una más para la alimentación de reactivos. Para eliminar completamente la influencia de trazas de agua de los disolventes y reactivos en el producto final, las reacciones Rf(8), Rd(2) y Rc(2) se realizaron utilizando componentes anhidros recién destilados (purificados).

#### 3.2.1 HOMOPOLIMERIZACIÓN EN ESTADO FUNDIDO.

- Se pesa la cantidad requerida de MAH y de PBO (ver **Tabla 3.2**) y se agregan al reactor.
- Se alimenta una corriente de N<sub>2</sub> para desplazar el aire contenido en el reactor y propiciar una atmósfera inerte, esta operación se realiza durante 20min.
- Se procede a calentar el sistema de reacción hasta 85-90°C con baño de aceite, temperatura a la cual comienza la reacción de polimerización. Se deja reaccionar el sistema durante 30min. Dado que la reacción es exotérmica, la temperatura puede elevarse más allá de 140 grados. Debe controlarse la temperatura para mantenerla en el intervalo de 120-140°C.
- Se realizan cuatro adiciones de PBO al 1% en peso en intervalos de 30min cada una. Se espera un incremento en la temperatura después de cada adición.
- Después de 4h de reacción (1.5h después de la última adición de PBO), el contenido del reactor se deja enfriar lentamente hasta 95°C; una vez alcanzada esta temperatura se agrega la cantidad requerida de tolueno hirviendo, promoviendo la precipitación del homopolímero; todo lo anterior sin detener la agitación.
- El homopolímero es separado del tolueno por medio de filtración a presión reducida.
- Se procede a moler el producto obtenido para la obtención de polvo.
- El producto se lava cuatro veces con tolueno caliente, con el objeto de eliminar el MAH que no reaccionó.
- Finalmente el homopolímero se seca entre 80 y 85°C en un horno a vacío entre 20-25 inHg durante 24h. En este punto el producto puede molerse nuevamente para obtener un polvo sin grumos, volver a lavar con tolueno caliente, ser secado y pesado.
- El producto es un polvo café soluble en acetona. Los rendimientos de los diez homopolímeros obtenidos van del 15 al 62 % (ver **Tabla 3.3** y **Fig.3.2**).



**Fig.3.2 Esquematzación de la reacción de homopolimerización en estado fundido.**

### **3.2.2 HOMOPOLIMERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN.**

- Se pesa la cantidad indicada en la **Tabla 3.4** de MAH en el reactor y se disuelve en la cantidad indicada de xileno.
- Se le suministra N<sub>2</sub> gaseoso durante 20min a la disolución dentro del reactor para desplazar el aire contenido y propiciar una atmósfera inerte.
- Se procede a calentar al sistema a 120°C (en baño María de aceite).
- Se pesa la cantidad requerida de PBO y se disuelve en xileno.
- Una vez que se alcanza la temperatura de 125-135°C se añade lentamente la disolución de PBO al sistema de reacción en un periodo de 15-20min.
- Terminada la adición de la disolución del PBO, la mezcla de reacción se calienta entre 150 y 155°C y se mantiene a esa temperatura durante 5h.
- Ya que ha transcurrido el tiempo de reacción, sin detener la agitación se enfría el sistema hasta 95°C y se le agrega tolueno caliente para propiciar la precipitación del homopolímero.
- Se procede a extraer el producto de reacción del reactor filtrando a vacío.
- Obtenido el producto se muele para obtener polvo, el cual se lava cuatro veces con tolueno caliente.
- Finalmente el homopolímero es secado entre 80 y 85°C en un horno a vacío entre 20-25inHg durante 24h. En este punto el producto puede molerse nuevamente para obtener un polvo sin grumos, volver a lavar con tolueno caliente, secarlo y pesarlo.
- El producto es un polvo café (ver **Fig.3.2**) soluble en acetona. Los rendimientos de los homopolímeros en disolución obtenidos van de 45 a 75 % (ver **Tabla 3.4**).

### **3.3 COPOLIMERIZACIÓN ENTRE ANHÍDRIDO MALEICO Y ESTIRENO CON AIBN COMO INICIADOR<sup>[11]</sup>.**

- Se pesan las cantidades requeridas de MAH y estireno recién purificado y destilado (como se indicó en la sección 3.1). Son añadidos al reactor conteniendo una mezcla de tolueno y acetona. Ver **Tabla 3.5**.
- Se pesa la cantidad estequiométrica de AIBN requerida y se añade a la disolución anterior.
- Se le suministra N<sub>2</sub> gaseoso durante 30min a la disolución dentro del reactor para desplazar el aire contenido y propiciar un mezclado homogéneo en atmósfera inerte.
- Se calienta el reactor en baño de aceite hasta alcanzar 60°C y se mantiene constante durante 40 min.
- El copolímero forma una suspensión blanca. Se precipita con n-hexano.
- El copolímero se filtra y lava cuatro veces con n-hexano.
- Finalmente el copolímero se seca en un horno de vacío a 80 °C durante 12h.

### 3.4 COPOLIMERIZACIÓN ENTRE ANHÍDRIDO MALEICO Y ESTIRENO CON PBO COMO INICIADOR<sup>[12]</sup>

- Se pone tolueno en el reactor. Se pesan las cantidades estequiométricas requeridas (ver **Tabla 3.5**) de MAH, PBO y ST recién destilado y se mezclan con el tolueno en el reactor.
- Se le suministra N<sub>2</sub> gaseoso a la disolución dentro del reactor durante 30 min para propiciar la atmósfera inerte.
- La mezcla se calienta hasta 100°C durante 1h.
- Se deja enfriar a temperatura ambiente. El copolímero precipita como polvo blanco (ver **Fig.3.3**).
- El producto se filtra y se lava cuatro veces con etanol anhidro a temperatura ambiente.
- El producto se seca al vacío en un horno a 50°C durante 12h.
- Una vez seco el polímero, los pedazos son molidos para pulverizarlos, obteniéndose un polvo muy electrostático, el cual se adhiere fácilmente a cualquier superficie.



**Fig.3.3** Producto de la reacción de copolimerización.

### 3.5 CONCENTRADO DE DATOS DE LAS DIVERSAS SÍNTESIS.

#### 3.5.1 Reacciones en estado fundido (Rf#).

**Tabla 3.2** Cantidades usadas en las ocho síntesis realizadas en estado fundido. Se indica la masa usada de MAH, el número de adiciones de iniciador y la pureza de los reactivos.

Síntesis	MAH m [g]	Proveedor del MAH (Pureza)	PBO (pcr) x (#adiciones) m [g]	PBO Pureza
Rf1	50	A (96%)	(0.5x5)=2.5	A (70%)
Rf2	200	I (Ind.)	(2x5)=10	A (70%)
RF3	110	A (99%)	(1.1x5)=5.5	A (70%)
Rf4	100	I (Ind.)	(1x5)=5	A (70%)
Rf5	100	A (99%)	(1x5)=5	A (70%)
Rf(F-M)	200	A (99%)	(2x5)=10	A (70%)
Rf6	200	I (Ind.)	(2x5)=10	A (98%)
Rf7a y Rf7b	200	A(99%)	(2x5)=10	A(98%)
Rf7	100	A(99%)	(1x5)=5	A(98%)
Rf(8)	200	I (Pur)	(2x5)=10	A(98%)

*Rf: Reacción en fundido.; m: masa. ; A: Aldrich. ; I: Idesa sin recristalizar.; Rf(8): Obtenido de MAH IDESA recién recristalizado. Rf(F-M): Reacción en fundido añadiendo 1pcr de anhídrido ftálico.; Rf7a(Diox): Producto de Rf7a disuelto en dioxano.*

**Tabla 3.3** Rendimiento de las ocho síntesis en estado fundido en gramos y en porcentaje. En la primera columna se indica el número de adición que provocó el máximo aumento de la temperatura y los grados que se elevó.

Síntesis	Número de la adición de INICIADOR en que se obtuvo el máximo incremento de la temperatura [°C]	Producto-MAH [g]	Rendimiento [%]
Rf1	Primera adición 27	7.45	15
Rf2	Primera adición 41	48.88	24
RF3	Carga base 7	21.33	19
Rf4	Primera adición 12	35.08	35
Rf5	Primera adición 8	28.1	28
Rf(F-M)	Temp. disminuye/Adición	37.84	19
Rf6	Primera adición 63	88.78	44
Rf7a y Rf7b	Carga base <b>39</b>	57.66 de Rf7a (Diox.); 66.61 Rf7b	<b>62</b>
Rf7	Carga base <b>36</b>	60.84	<b>61</b>
Rf8	Carga base <b>47</b>	96.54	<b>48</b>

Rf6, Rf7a, Rf7b y Rf8 presentaron un notable incremento en la temperatura, además de un rendimiento mayor (mayor al 44%).

### 3.5.2 Reacciones en disolución (Rd#).

**Tabla 3.4 Cantidades utilizadas de MAH y PBO, sus respectivas purezas, cantidad de disolvente usado y rendimiento en gramos de las síntesis en disolución.**

Síntesis	m (MAH) [g]	MAH Pureza	m (PBO) [g]	PBO Pureza	Disolvente [g]	Producto [g]	Rendimiento [%]
Rd1	100	I (Ind)	20	A (98%)	150	45.42	45
Rd(2)	200	I (Pur)	40	A (98%)	300	150	75

**Rd(2):** Obtenido de reactivos y disolventes recién purificados. Ind: grado industrial; Pur= recién purificado.

### 3.5.3 Reacciones por copolimerización (Rc#).

**Tabla 3.5 Cantidades de MAH, PBO, AIBN y ST de las reacciones de copolimerización.**

Síntesis	MAH m [g]	MAH Pureza	Iniciador m [g]	Pureza de iniciador	ST [ml]	Polímero [g]
Rc1	8	A (99%)	0.18(AIBN)	A (70%)	5	11
Rc2	10	A (99%)	0.1(PBO)	A (98%)	10	18
Rc(4)	30	A (99%)	0.34(PBO)	A (98%)	30	55.33
Rc3	20	A (99%)	0.21(PBO)	A (98%)	10	18.29

**Rc(4):** Obtenido de reactivos y disolventes recién purificados.

### **3.6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE SÍNTESIS.**

Las síntesis son adecuaciones de lo que se ha reportado en la literatura en los artículos y patentes citados.

#### Fundido

Analizando la **Tabla 3.3** se observa que las reacciones Rf1, Rf2, Rf3, Rf4, Rf5 y Rf(F-M) carecieron de un incremento notorio en la temperatura al adicionar PBO y el rendimiento es bajo (menor al 35%). Sin embargo, las reacciones Rf6, Rf7 y Rf8 presentaron un notable incremento en la temperatura, además de un mayor rendimiento.

También en la tabla se observa que con el PBO más impuro (PBO al 70%) provocó bajos incrementos en la temperatura al adicionar el PBO, asimismo se obtuvieron bajos rendimientos. Lo anterior pudo deberse a la humedad que presenta ese PBO. Ahora bien, el PBO más puro (PBO al 98%), que no presenta evidencia de contenido de agua, provocó un mejor desempeño de la polimerización; manifestándose en un mayor incremento en la temperatura y con la obtención de mejores rendimientos.

#### Disolución:

La **Tabla 3.4** muestra que Rd(2) presentó un mayor rendimiento (75%) esto puede deberse a que los reactivos y disolventes empleados en esta reacción se purificaron justo previamente a su utilización. La diferencia en rendimiento entre Rd1 y Rd(2) con respecto al rendimiento es de un 30%.

#### Copolímeros

La **Tabla 3.5** muestra que los copolímeros presentaron mejores rendimientos que los homopolímeros y que el PBO resultó ser el mejor iniciador.

#### **D) Procesamiento del PET con el aditivo.**

##### **EQUIPO:**

- Extrusor de doble husillo cónico Haake Rheocord. Modelo 90. No de serie 920024, con deshumidificador.
- Extrusor monohusillo Beutelspacher.
- Jalador con tres rodillos Beutelspacher.
- Secador de PET Novatec.
- Plastómetro Tinius Olsen MP-600.
- Vernier digital Mitutoyo, precisión 0.01mm, rango de medición 0-150mm.

#### **3.7 EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO (IIM, UNAM).**

Las primeras síntesis se fueron modificando con base en las observaciones que se obtuvieron paralelamente de los datos del extrusor doble husillo del IIM, para analizar su desempeño y someter a prueba la veracidad de la hipótesis planteada.

Las primeras cinco pruebas (corridas) se realizaron en el extrusor de doble husillo del IIM como se muestra en la **Fig.3.4**, con un total de 32 muestras; todas ellas preparadas el día anterior a su extrusión en el laboratorio de síntesis.



**Fig. 3.4 Extrusor de doble husillo (IIM). A la izquierda se ve la pantalla donde se grafica el torque a lo largo de la extrusión. A su derecha se observa el módulo que indica las temperaturas en rojo de las cuatro zonas del cañón. Más a la derecha se observa arriba la tolva, abajo el cañón y la salida que forma hilos que se reciben en la tina de agua.**

### **3.7.1 Preparación de muestras con el aditivo para correrlas en el extrusor doble husillo.**

#### **3.7.1.1 Pruebas 1, 2 y 3.**

- Se pesa la cantidad equivalente a 2 pcr de aditivo a experimentar y se mezcla con la cantidad establecida de PET cristalino virgen (típicamente 4g para 200g de PET), en una bolsa de plástico con cierre. Si la muestra se trabaja con un catalizador, se pesa la cantidad requerida y se mezcla con el aditivo y el PET en la misma bolsa. El mezclado se realiza manualmente.

Una vez preparadas las muestras, se procesan en el extrusor de doble husillo con el siguiente procedimiento:

- Se enciende el equipo y se calienta el extrusor durante una hora.
- Se pone en operación mediante el procesamiento de polietileno (PE) con la finalidad de limpiar el interior del extrusor (husillos y camisa).
- Se procesa PET para cambiar de resina, quitar el PE y establecer las condiciones de operación del extrusor (distribución de temperaturas y velocidad de los husillos (RPM)).
- Se procesan las muestras y se registran los datos y observaciones de los productos obtenidos (en este caso hilos de 0.5 a 0.8 cm de diámetro en promedio); además de su recolección física.

#### **3.7.1.2 Pruebas 4 y 5.**

- Se pone a secar el PET seleccionado en horno a 150 °C durante 24h, con el fin de eliminar la humedad que contiene el PET.
- Se pesa la cantidad necesaria de aditivo y se disuelve en acetona anhidra. Si se incluye otro componente, se pesa la cantidad requerida de éste y también se disuelve. Una vez disueltos los componentes se adicionan al PET seleccionado (virgen, reciclado, o PETG) hasta lograr una mezcla homogénea.
- Se calienta la mezcla para evaporar la acetona y con ello obtener una impregnación efectiva del aditivo en el PET.
- Las muestras obtenidas se guardan en bolsas con cierre bien selladas para evitar el contacto con la humedad del ambiente.
- Una vez preparadas las muestras se aplica el mismo procedimiento para correrlas en el extrusor, descrito anteriormente para las tres primeras pruebas.

### 3.8 EXTRUSOR MONOHUSILLO PARA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS. (PLAFUSA).

Con la información obtenida de las pruebas realizadas en el extrusor de doble husillo se dio la oportunidad, por parte de la empresa PLAFUSA, de realizar pruebas en un extrusor monohusillo con el aditivo sintetizado y tratar de obtener láminas y con ello corroborar los resultados obtenidos previamente en el IIM de la UNAM (ver **Fig.3.5**)



**Fig.3.5 a) Secador de PET, b) Jalador con tres rodillos para película, c) extrusor monohusillo y d) dado plano del extrusor.**

#### 3.8.1 Preparación de las muestras para correrlas en el extrusor monohusillo.

##### Prueba 1 y 2 en el monohusillo.

- Se pone a secar el PET seleccionado en horno a 150 °C durante 24h, con el fin de eliminar la humedad que contiene el PET.

- Se pesa la cantidad necesaria de aditivo y se disuelve en acetona anhidra. Si se incluye otro componente, se pesa la cantidad requerida de éste y también se disuelve.
- La disolución se adiciona a la cantidad a experimentar del PET seleccionado hasta lograr una mezcla homogénea.
- Se calienta la mezcla para evaporar la acetona y con ello obtener una impregnación efectiva del aditivo en el PET.
- Las muestras obtenidas se guardan en bolsas bien selladas para evitar el contacto con la humedad del ambiente.

El procedimiento para procesarlas en el extrusor monohusillo es como sigue:

- Se calienta el extrusor durante una hora.
- Se comienza la operación mediante el procesamiento de PE para limpiar el extrusor.
- Se procesa PET para establecer las condiciones de operación del extrusor.
- Se procesan las muestras para la obtención de película a la salida del dado y se jala la película por medio de un sistema de rodillos previamente calentados y programados a una cierta velocidad.
- Se procesan las muestras y se registran los datos y observaciones de los productos obtenidos, en este caso películas; además de su recolección física.

### **3.9 DETERMINACIÓN DE VISCOSIDAD E ÍNDICE DE FLUIDEZ.**



**Fig. 3.6 Plastómetro extrusor para la determinación de la viscosidad e índice de fluidez.**

**3.9.1 Preparación de las muestras para determinar su índice de fluidez, porcentaje volumétrico, viscosidad y esfuerzo cortante en el plastómetro (ver Fig.3.6).**

- Se pesa la cantidad a experimentar de aditivo y se disuelve en acetona anhidra (ver **Tabla 3.6** ). Si se incluye otro componente, se pesa la cantidad requerida de éste y también se disuelve.
- La disolución se adiciona a 50g del PET seleccionado, *previamente secado a 150°C en horno durante 24h*, hasta lograr una mezcla homogénea.
- Se calienta la mezcla para evaporar la acetona y con ello obtener una impregnación efectiva del aditivo en el PET. Las muestras obtenidas se guardan en bolsas bien selladas para evitar el contacto con la humedad del ambiente.

**3.9.2 Condiciones de operación del plastómetro, establecidas en la norma ASTM-D 1238.**

- Se utiliza un plastómetro Tinius Olsen MP-600, el cual se programa para trabajar con PET cristalino a 285°C.
- Se pesan 6g de la muestra a analizar y se calientan 10min a 240°C en un horno.
- Posteriormente se introduce la muestra al plastómetro y se espera durante 100s antes de la medición.
- Una vez transcurrido este tiempo (se oye una alarma) y se posiciona el pistón. Se coloca una pesa de 2060g sobre éste para ejercer presión de empuje sobre el PET fundido.
- Se toman las lecturas de índice de fluidez, porcentaje volumétrico, viscosidad y esfuerzo cortante que brinda el equipo en la pantalla.
- Estas operaciones se realizan tres veces para cada muestra analizar.

**Tabla 3.6 Concentrado de formulaciones y nomenclatura usada en el análisis de resultados.**

<b><u>Muestras preparadas con la presencia de catalizador. Concentración de 2pcr.</u></b>			
<b>Muestra No.1</b> Aditivo: Rc en PET	<b>Muestra No.2</b> Aditivo: Rd en PET	<b>Muestra No.3</b> Aditivo: Rf En PET	<b>Muestra No.4</b> Aditivo:(Rd5) en PET
<b>Muestra No.5</b> Aditivo: (Rf9 ) en PET	<b>Muestra No.6</b> Aditivo: Rc en PET-R (Reciclado postconsumo)	<b>Muestra No.7</b> Aditivo: (Rf9) en PET- R (Reciclado postconsumo)	
<b><u>Muestras preparadas sin la presencia de catalizador. Concentración de 2pcr.</u></b>			
<b>Muestra No.8</b> Aditivo: (Rd5) en PET	<b>Muestra No.9</b> Aditivo: (Rf9) en PET (Reciclado postconsumo)	<b>Muestra No.10</b> Aditivo: Rd en PET	<b>Muestra No.11</b> Aditivo: (Rf9) en PET
<b>Muestra No.12</b> Aditivo: Rc en PET	<b>Muestra No.13</b> Aditivo: (Rd5) (Impuro) en PET	<b>Muestra No.22</b> Aditivo: Rf en PET	
<b><u>Variación en la concentración de aditivo.</u></b>			
<b>Muestra No.14</b> Aditivo: (Rd5) en PET	<b>Muestra No.15</b> Aditivo: (Rd5) en PET	<b>Muestra No.16.</b>	
Concentración: 1 pcr (0.5 g de aditivo)	Concentración: 3 pcr (0.75 g de aditivo)	Aditivo: (Rd5) en PET  Concentración: 5 pcr (2.5 g de aditivo)	
<b>Muestra No.19</b> Aditivo: (Rd5) en PET	<b>Muestra No.20</b> Aditivo: (Rd5) en PET	<b>Muestra No.21</b>	
Concentración: 0.5 pcr (0.25g de aditivo)	Concentración: 1.5 pcr (0.75g de aditivo)	Aditivo: (Rd5) en PET  Concentración: 1.5 pcr (0.75g de aditivo). Catalizador: 0.1g de AL	
<b><u>Mezclas propuestas:</u></b>			
<b>Muestra No.23</b> PET Virgen 50%. + PET Reciclado 50%. No hay presencia de aditivo	<b>Muestra No.24</b> PET con Aditivo (Muestra No.8) 50% + PET Reciclado 50%	<b>Muestra No.25</b> PET con Aditivo (Muestra No.8) 50% + PET Virgen 50%	<b>Muestra No.26</b> PET Reciclado 33.3% + PET con Aditivo (Muestra No.8) 33.3% + PET Virgen 33.3%

### **Recapitulando**

Hasta este momento se ha informado sobre los diversos productos sintetizados por distintas rutas para ser usados como extensores de cadena.

En el siguiente capítulo (4), se presentan los resultados de la caracterización de todos los productos sintetizados, por IR,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -RMN, GPC, TGA.

En los capítulos 5 y 6 se exponen los resultados al utilizarlos en extrusión reactiva con PET de distintas fuentes para someter a prueba la hipótesis planteada en este proyecto, que consiste en la síntesis de un aditivo que actúe como un extensor de cadena para el PET de reciclaje. El objetivo es incrementar su peso molecular (su viscosidad) y con ello promover su reciclaje para la fabricación de productos de mayor valor agregado, por ejemplo perfiles diversos. Se experimentó la formación de hilos y láminas.

# Capítulo 4: Caracterización de las diversas síntesis del aditivo.

---

## Resumen del capítulo.

En este capítulo se presentan los resultados, junto con las observaciones correspondientes, de caracterización de todos los productos obtenidos de las distintas polimerizaciones. Las técnicas se presentan en el orden siguiente:

4.1: Espectroscopía de infrarrojo (IR), para verificar los grupos funcionales de interés.

4.2: Determinación de peso molecular por cromatografía de permeación en gel (GPC) para su posterior correlación con la efectividad como extensor de cadena de los productos obtenidos.

4.3: Análisis termogravimétrico (TGA) para conocer su estabilidad térmica y calcular el porcentaje de aditivo presente a las temperaturas del proceso de extrusión.

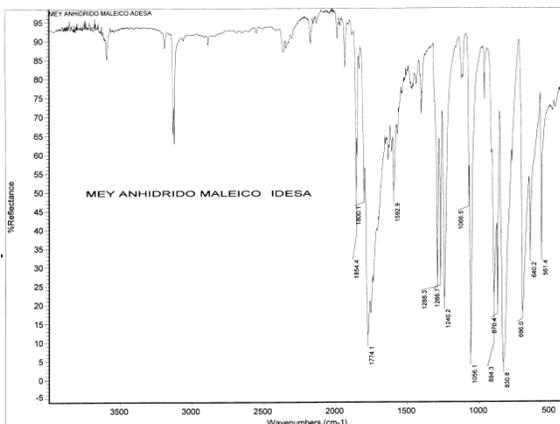
4.4: Resonancia magnética nuclear (RMN), para verificar los grupos funcionales de interés y monitorear la presencia o ausencia del ácido maleico que es el producto de hidrólisis del MAH.

## Equipo de caracterización.

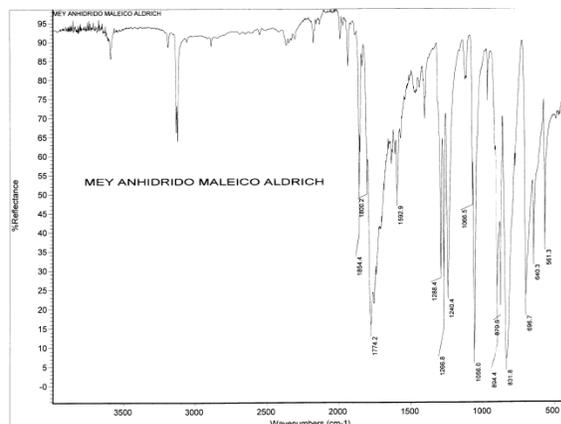
- Espectrofotómetro FT-IR modelo 510P, Nicolet.
  - Analizador Termogravimétrico TGA 2950. TA Instruments.
  - Equipo de cromatografía de permeación en gel, con desgasificador en línea y un banco de dos columnas Waters 2414. Disolvente usado tetrahidrofurano (THF) como eluyente a un flujo de 0.5mL/min. y una temperatura de 35 °C en el laboratorio de cromatografía del IIM.
  - Espectrómetro RMN Bruker Advanced 400. Software XWIN-NMR. Sonda de geles.
- Calorímetro diferencial de barrido DSC 2910. TA Instruments

### 4.1 Espectroscopía de infrarrojo (IR).

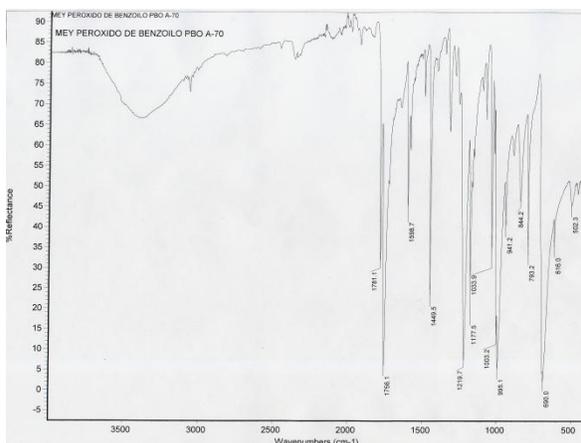
En la **Fig.4.1** y en la **Fig.4.2** se muestran los espectros de la materia prima MAH de dos proveedores (Aldrich grado reactivo, Idesa grado industrial). Se puede observar que ambos presentan las mismas bandas características correspondientes a la vibración C-H de la estructura del doble enlace C=C del anillo a  $3115\text{ cm}^{-1}$  para MAH (Aldrich) y  $3120\text{ cm}^{-1}$  para MAH (Idesa) y las dos bandas a  $1774.2$  y  $1854.4\text{ cm}^{-1}$  para el primero y  $1774.1$  y  $1854.4\text{ cm}^{-1}$  para el segundo del grupo carbonilo del anhídrido respectivamente. Las diferencias caen en el intervalo de error de las mediciones, expresado en la parte superior de la **tabla 4.1**. Con lo anterior se verifica que el MAH que se vende industrialmente tiene alta pureza (con respecto al producto de hidrólisis ácido maleico) y es equivalente al de grado reactivo.



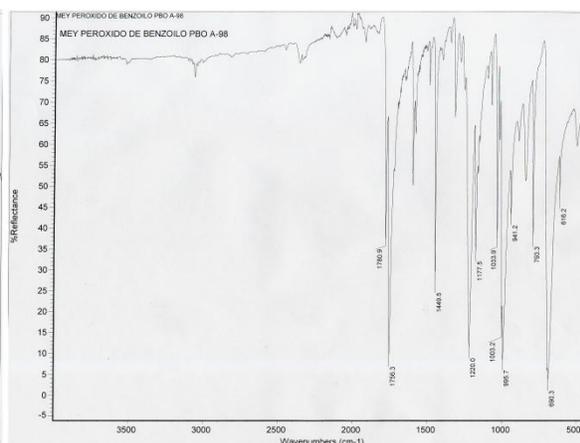
**Fig.4.1** Espectro de IR de MAH Aldrich (99%)



**Fig.4.2:** Espectro de IR de MAH Idesa (grado industrial).



**Fig.4.3** Espectro de IR de PBO Aldrich (70%).



**Fig.4.4** Espectro de IR de PBO Aldrich. (98%).

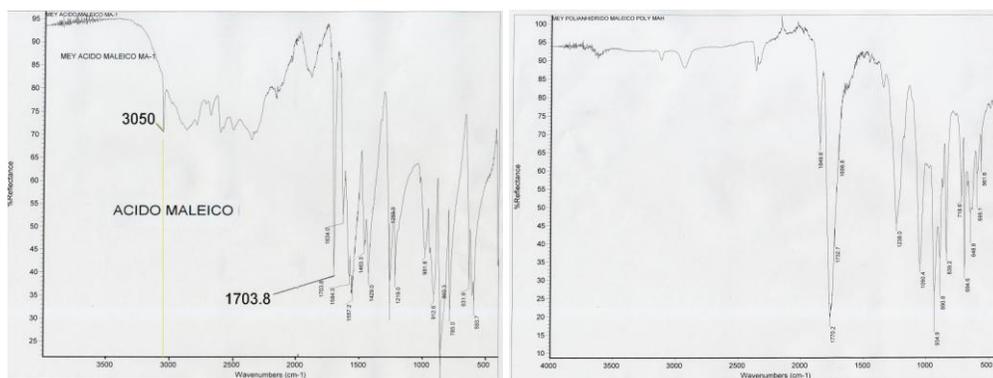
En la **Fig.4.3** y en la **Fig.4.4** se muestran los espectros de PBO con distintos grados de pureza. Se observa que para el PBO al 70% (**Fig.4.3**) se presenta una banda ancha pronunciada en la región de 3100 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo OH, lo cual indica que este peróxido presenta humedad, es decir, tiene aproximadamente 30% de agua que se le añade para estabilizarlo. En el caso del PBO al 98% (**Fig.4.4**) se observa que no hay presencia del grupo OH, por lo tanto, está anhidro.

Analizando los rendimientos de las síntesis realizadas, se aprecia que el PBO de mayor pureza (anhidro) fue el que presentó un mejor desempeño, ya que se obtuvieron mejores rendimientos (y mayores incrementos de temperatura) al adicionar el PBO en las polimerizaciones realizadas. En la **Tabla 4.1** se muestran los valores característicos de las frecuencias de los grupos funcionales de la materia prima MAH y del polianhídrido maleico de todas las síntesis realizadas en este proyecto.

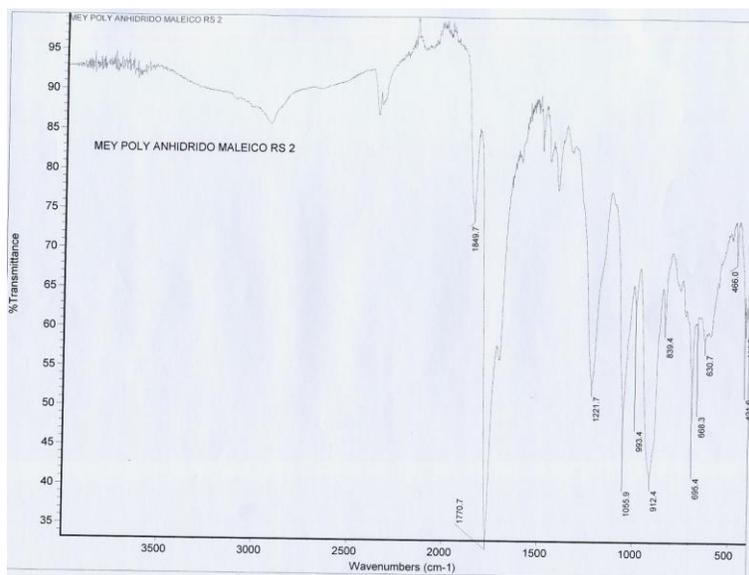
**Tabla 4.1** Valores de las bandas características en IR para el homopolímero obtenidos a partir de las diferentes síntesis realizadas.

Síntesis	Grupo carbonilo del ácido carboxílico [cm <sup>-1</sup> ]	Grupo carbonilo del anhídrido maleico [cm <sup>-1</sup> ] (2 Picos)	C---H [cm <sup>-1</sup> ]	Grupo C-O cm <sup>-1</sup>	RO-H (Presenta banda ancha) [cm <sup>-1</sup> ]
Teórico	1710- 1730	1760,1820	2870-2960	1240	3300
Materia prima MAH		1774, 1854	3120	1240	No presenta
Ácido maleico					
Rf1	1732	1770, 1849	2865	1238	No presenta
Rf2	1725	1770, 1851	2933	1238	No presenta
Rf3	1704	1770, 1849	2940	1233	Sí (débil)
Rf4	1725	1770, 1850	2929	1236	Sí (débil)
Rf5	1714	1770, 1850	2929	1236	Sí (débil)
Rf(M-F)	1716	1770, 1860	2930	1235	Sí (débil)
Rf7a	1735	1771, 1850	2932	1240	No presenta
Rf7b	1716	1770, 1849	2952	1235	Sí (débil)
Rf7	1725	1769, 1850	2931	1237	Sí (débil)
<b>Rf (8)</b>	<b>1732</b>	<b>1770, 1849</b>	<b>2940</b>	<b>1238</b>	<b>No presenta</b>
Rd1	1709.1	1771.1, 1851.3	2921	1224	Sí (débil)
<b>Rd (2)</b>	<b>1700</b>	<b>1770, 1849</b>	<b>2930</b>	<b>1222</b>	<b>Sí (débil)</b>

En la **Tabla 4.1** se observa que todos los productos presentan tanto las bandas correspondientes a las vibraciones del carbonilo del anhídrido, como las del carbonilo del ácido, a pesar que no todos presentan alguna evidencia en la región de la vibración O-H que debe ser muy ancha e intensa. Comparando con el espectro IR del ácido maleico y de Rd(2) se puede inferir que lo tiene en poca cantidad. Ver **Fig.4.5** y **Fig.4.6**.



**Fig.4.5** Espectro de IR del ácido maleico y de Rf(8), en el cual se aprecian las bandas características para ambos. Comparándolos, en el segundo no se distingue la banda ancha en la región del OH.

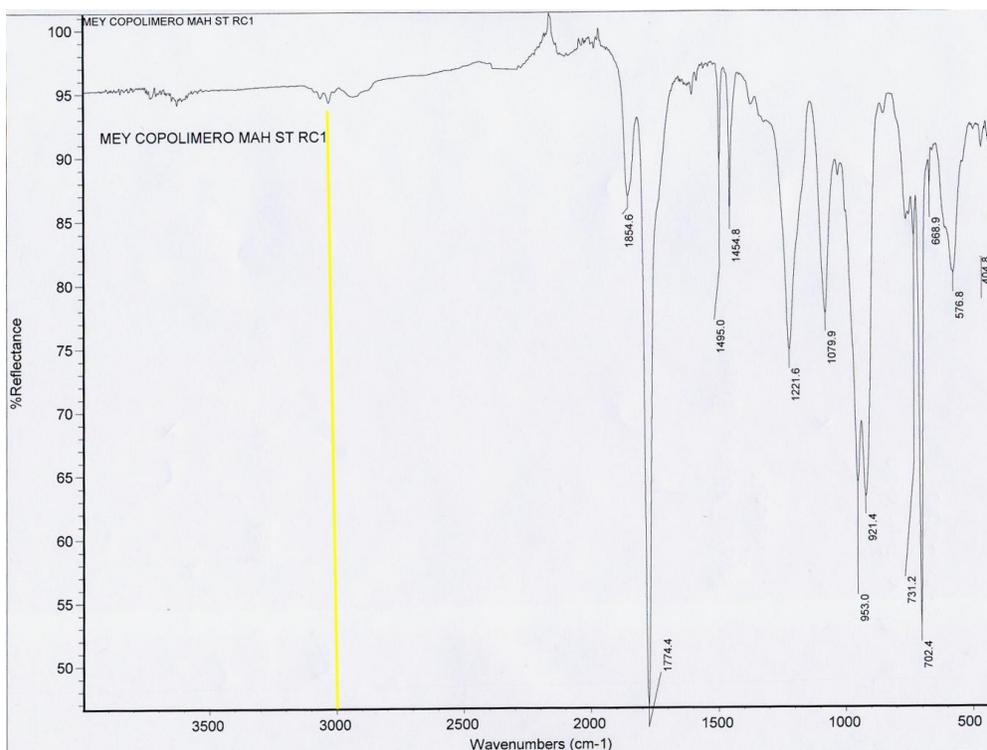


**Fig.4.6** Espectro de IR de Rd(2), en el cual se aprecia una banda ancha débil en la región de vibración del OH.

**Tabla 4.2** Valores de las bandas características en IR para el copolímero obtenidos a partir de las diferentes síntesis realizadas.

Síntesis	Grupo carbonilo del carboxílico	Grupo carbonilo del anhídrido (dos señales)	C-H	Grupo aromático (4 señales) cm-1	RO-H (banda ancha) cm-1
Teórico	1710	1760 y 1820	2870-2960	1450,1500,1580,1600	3300
Rc1	1713.54	1774.03-1855	2925	1454.39,1500,1520,1560	Parcialmente
Rc2	No presenta	1774.4-1854.6	2940	1454.8,1495,1580,1600	No presenta
Rc(4)	1718.4	1775.9-1850	2935	1454.4,1500,1580,1600	Parcialmente

La **Tabla 4.2** muestra los valores experimentales de las bandas características del copolímero sintetizado en el laboratorio. Se puede notar que **Rc2** no presenta la banda que indica la presencia del grupo OH<sup>-</sup> (ver **Fig. 4.7**).

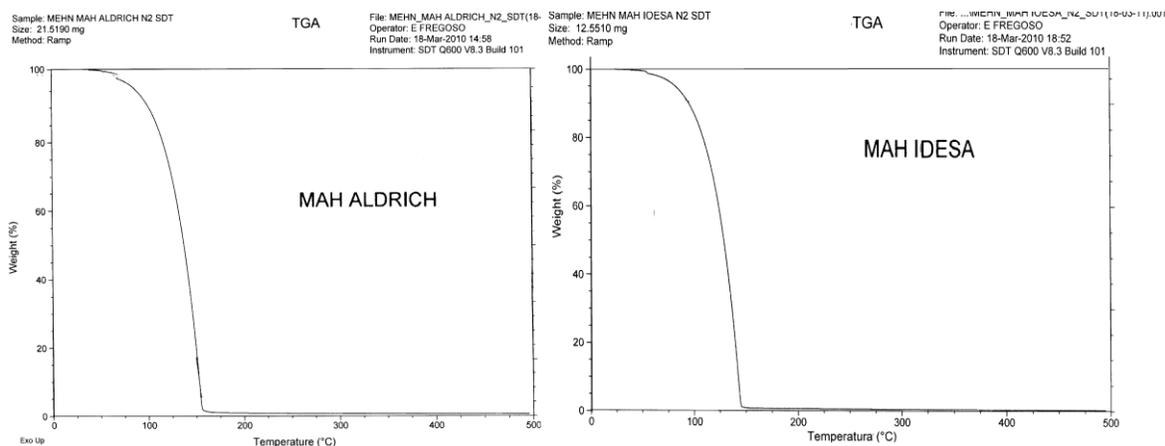


**Fig.4.7** Espectro de IR en el que se muestran las bandas características del copolímero para su análisis.

#### 4.2 Análisis termogravimétrico (TGA):

El TGA permite conocer la estabilidad térmica del aditivo y calcular el porcentaje presente de éste a las temperaturas del proceso de extrusión: 230-255°C para extrusor monohusillo, 240-270 °C para el doble-husillo.

Primero se muestra en la **Fig.4.8** el termograma de la materia prima MAH de los dos proveedores Aldrich e Idesa donde se constata que a 150°C evapora completamente, lo que significa que a temperaturas entre 200 y 300 °C ya no existe nada de materia prima que afecte su aplicación. Ambos pierden el 100% de masa a 150 grados.



**Fig.4.8** Termograma del MAH de los dos proveedores.

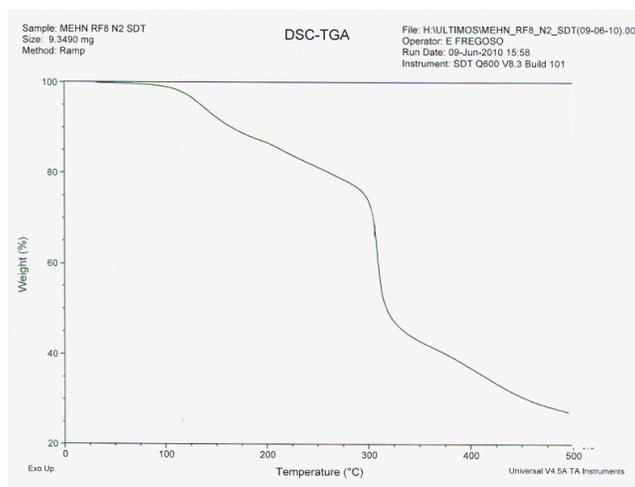
En la **tabla 4.3** se muestran los resultados obtenidos de las síntesis realizadas en el laboratorio.

**Tabla 4.3 Porcentaje de materia existente a diferentes temperaturas.**

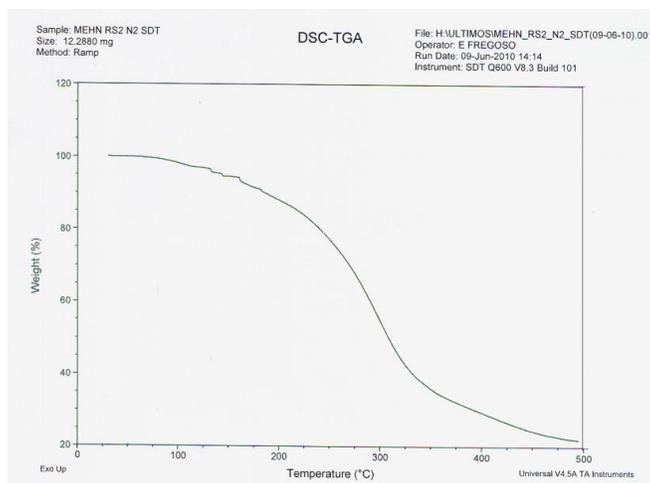
Síntesis	% de materia existente a 200°C	% de materia existente a 250°C	% de materia existente a 275°C	% de materia existente a 300°C
Rf1	87	73	59	50
Rf2	94	87	84	74
Rf3	77	73	48	41
Rf4	87	80	77	67
Rf5	84	78	75	66
<b>Rf6</b>	<b>94</b>	<b>88</b>	<b>85</b>	<b>80</b>
Rf(F-M)	91	84	82	79
Rf(8)	87	81	78	74
Rc1	64	62	61	60
<b>Rc2</b>	<b>95</b>	<b>93</b>	<b>92</b>	<b>91</b>
Rc(4)	86	84	83	79
Rd1	86	73	63	51
<b>Rd(2)</b>	<b>88</b>	<b>77</b>	<b>68</b>	<b>55</b>

En la **Tabla 4.3** Se aprecia que la síntesis en estado **fundido** Rf6 fue la que tuvo menor pérdida de materia en cada una de las temperaturas registradas, para la síntesis en disolución correspondió a Rd(Pur) y para la síntesis de copolimerización Rc2 fue la más estable.

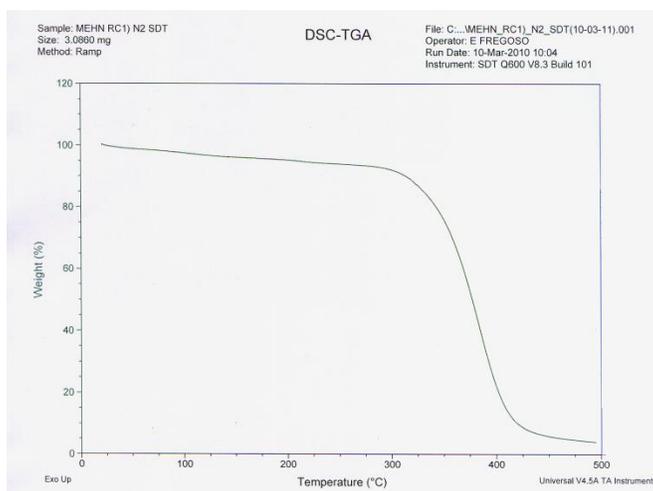
En la **Figs.4.9, 4.10 y 4.11** se muestran los termogramas de los productos más estables térmicamente: Rf(8), Rd(2) y Rc(4)



**Fig.4.9 Termograma para Rf(8). En el cual se muestra la existencia de un 81% de materia a 250°C.**



**Fig.4.10 Termograma para Rd (2). En el cual se muestra la existencia de un 77% de materia a 250 °C que es la temperatura máxima de trabajo en el extrusor monohusillo.**



**Fig.4.11 Termograma para Rc2. En el cual se muestra la existencia de un 93% de materia a 30 °C que es mayor a la temperatura de trabajo en los extrusores.**

El compuesto más estable térmicamente es Rc<sub>2</sub>, ya que la pérdida de materia fue escasa, la masa se mantuvo prácticamente constante entre 1-2% en el intervalo de temperaturas analizado. Este compuesto presenta una línea con pendiente casi constante hasta los 300°C, en contraste con Rf(8) y Rd(2) que presentan curvas pronunciadas en las que varía notablemente la pendiente. En esta síntesis sólo se perdió 9% de materia antes de los 300 grados. Lo cual significa que Rc<sub>2</sub> podría ser el mejor producto para el experimento de procesamiento.

#### **4.3 Determinación del peso molecular (GPC).**

Los resultados que se obtienen por GPC permiten conocer valores estimados sobre el peso molecular, grado de polimerización y la polidispersidad de los polímeros sintetizados. Con esta información también se podrá determinar si el peso molecular influye en el desempeño del aditivo (como extensor de cadena) cuando se procese con el PET en el extrusor.

**Tabla 4.4 Distribución de pesos moleculares de las diversas síntesis realizadas.**

Síntesis	Mn [g/mol]	Mw[g/mol]	Mp[g/mol]	Mz[g/mol]	IP=Mw/Mn
Rf1	1099	1498	1754	1889	1.36
Rf2	1131	1511	1861	1906	1.33
<b>Rf3</b>	<b>1411</b>	<b>2007</b>	<b>1826</b>	<b>4080</b>	<b>1.42</b>
Rf4	1295	1643	2045	1973	1.26
<b>Rf5</b>	<b>1398</b>	<b>1884</b>	<b>2081</b>	<b>2451</b>	<b>1.34</b>
Rf6	794	974	918	1093	1.22
Rf7b	998	1196	1124	1422	1.19
Rf(F-M)	1246	1622	2301	2379	1.3
Rf(8.)	849	1061	1103	1292	1.24
<b>Rd1</b>	<b>510</b>	<b>723</b>	<b>773</b>	<b>917</b>	<b>1.06</b>
Rd(2)	253	466	466	699	1.84
Rc1	4105	7622	9499	11600	1.85
<b>Rc2</b>	<b>8511</b>	<b>19475</b>	<b>26517</b>	<b>26641</b>	<b>2.28</b>
Rc(4)	3425	11776	17410	18077	3.43
Rc3	4566	15357	23928	22646	3.36

**Mn: Peso molecular en número. Mw: Peso molecular en peso. Mz: Peso molecular en estado fundido. IP: Índice de polidispersidad.**

Analizando la **Tabla 4.4** se aprecia que Rf3 presentó el mayor peso molecular peso (2007g/mol), aunque hubo problemas en su obtención. El segundo mejor es el de Rf5 con un peso molecular peso de 1884g/mol para síntesis en estado fundido.

Para síntesis en disolución Rd1 tuvo un valor de peso molecular peso de 723g/mol, que es mayor al de Rd(2) y cae en el intervalo esperado según la literatura. Para los copolímeros Rc2 presentó el mayor valor de peso molecular peso con 19475g/mol.

Se pone de manifiesto que la purificación de los reactivos no es factor para que el peso molecular en peso se incremente.

#### **4.4 Resonancia magnética nuclear (RMN).**

Esta técnica espectroscópica se aplicó a diversas síntesis del aditivo para determinar la estructura de dicho compuesto por medio del estudio de los núcleos atómicos, en este caso  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y con ello poder confirmar y establecer si se logró sintetizar el producto deseado; y también para ratificar o desechar la presencia de grupos de ácido carboxílico.

#### 4.4.1 RMN de $^1\text{H}$ .

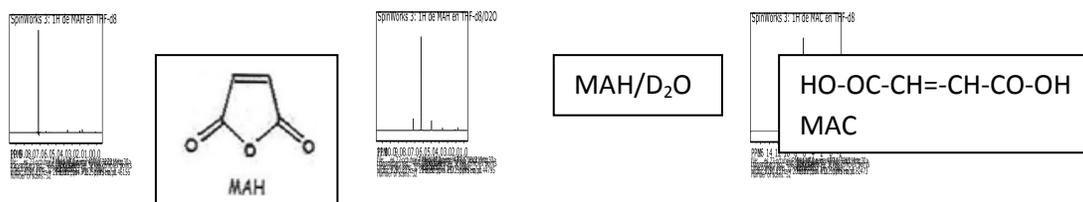
El disolvente empleado en esta técnica fue THF d8, el cual presenta señales de resonancias entre 1.73 y 3.57 ppm por las trazas presentes sin deuterar, las cuales aparecieron en todos los espectros de RMN.

También se utilizó  $\text{D}_2\text{O}$  con la finalidad de intercambiar los protones ácidos y con ello identificar las señales de resonancia del grupo ácido carboxílico. El  $\text{D}_2\text{O}$  presentó señal de resonancia a 4.7 ppm.

##### 4.4.1.1 RMN para MAH (Materia prima).

El MAH presenta una señal de resonancia a 7.19 ppm debido a los hidrógenos de la doble ligadura. En presencia de  $\text{D}_2\text{O}$  esta señal se desplaza a 6.25 ppm, debido a que el MAH se hidroliza con el agua deuterada formando el ácido maleico (MAC) deuterado. El MAC presenta una señal ancha de 9.1 a 9.3 ppm de los protones ácidos, adicional a la señal de los hidrógenos insaturados a 6.24. Ver

**Fig.4.12.**



**Fig.4.12 Comparación de espectros de resonancia entre (a) MAH, (b) MAH/  $\text{D}_2\text{O}$  y (c) MAC.**

##### 4.4.1.2 RMN para Rf(8).

La estructura principal del homopolímero es la de los grupos metino (**--CH--**) y estos presentaron señales de resonancia entre 3.15 y 4.44 ppm.

Otras señales de resonancia presentes en los espectros son:

10.11-10.78 ppm. Correspondientes a la presencia de ácido carboxílico.

7.35-8 ppm. Correspondientes a tolueno (protones del anillo aromático), PBO sin reaccionar y fenilo del radical del peróxido de benzoílo.

6.23 ppm. Correspondiente a MAH hidrolizado.

7.2 ppm. Correspondiente a MAH sin reaccionar.

2.3 ppm. Correspondiente a tolueno (protones del grupo metilo).

Al añadir  $D_2O$  a la muestra las señales del ácido carboxílico desaparecen y aumenta la cantidad de MAH hidrolizado. Las señales de resonancia de los grupos metino se desplazaron ligeramente en la escala 3.41- 4.06 ppm. Ver **Fig.4.13**.



**Fig. 4.13 Comparación de resonancias entre Rf(8) y Rf(8)/  $D_2O$ .**

#### 4.4.1.3 RMN para Rd(2).

Para este compuesto las señales de resonancia obtenidas fueron las siguientes.

2.85-4.46 ppm. Correspondientes a los grupos metino, que son los grupos fundamentales en la estructura del homopolímero.

2.28-2.33 ppm. Correspondientes a la presencia de los protones del tolueno y xileno (disolvente) para los protones del grupo metilo.

6.23 ppm. Correspondiente al protón de la doble ligadura del MAH hidrolizado.

7.18 ppm. Correspondiente al protón de la doble ligadura al MAH (impureza).

7.28-7.41 ppm. Correspondientes a los protones del anillo aromático del radical fenilo del peróxido de benzoílo, y trazas del tolueno y xileno.

No hay señal para el grupo ácido carboxílico que indique la presencia del grupo anhídrido hidrolizado, esto pudo haberse debido a que no se hidrolizó quizá como resultado de la purificación de los reactivos con los que se sintetizó Rd.

Al añadir D<sub>2</sub>O a la muestra, hubo un ligero desplazamiento en las señales de resonancia del grupo metino 2.23-3.69 ppm. También aumentó la cantidad de MAH hidrolizado. Ver **Fig.4.14**



**Fig.4.14 Comparación de resonancias entre Rd(2) y Rd(2)/ D<sub>2</sub>O.**

#### 4.4.1.4 RMN para Rc(4).

En el copolímero MAH-ST también es el grupo metino el que determina la estructura principal del copolímero, pero ahora hay cuatro distintos protones de este tipo adicionales a los protones aromáticos del estireno.

Triplete a 1.10, 1.11 y 1.11 ppm. Correspondiente al grupo metino originado por el grupo metileno.

Triplete a 1.23, 1.24 y 1.25 ppm. Correspondiente al grupo metino originado por el MAH.

Cuatriplete a 3.49, 3.5, 3.51 y 3.52 ppm. Correspondiente al grupo metino originado por el MAH.

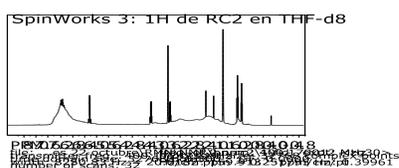
Cuatriplete a 4.13, 4.15, 4.16 y 4.18 ppm. Correspondiente al estireno.

2.3 ppm. Correspondiente al tolueno del grupo metilo.

6.23 ppm. Correspondiente al MAH hidrolizado.

7.06-7.2 ppm. Correspondientes al tolueno por los protones del anillo aromático, al estireno por ser aromático, al PBO que no reaccionó y al MAH que no reaccionó.

No presentó señal de resonancia para el grupo ácido carboxílico. Ver **Fig.4.15**.



**Fig. 4.15** Espectro de RMN para el copolímero Rc(4).

#### 4.4.2 RMN de $^{13}\text{C}$ de los PMAH

Para complementar el estudio de RMN se presentan ahora las señales de resonancia obtenidas en  $^{13}\text{C}$ -RMN para los diferentes aditivos sintetizados en este proyecto.

En este caso también se utilizó THF como disolvente, obteniendo señales a 25 ppm y a 67ppm. Estas señales se repiten en todos los espectros de RMN para  $^{13}\text{C}$ .

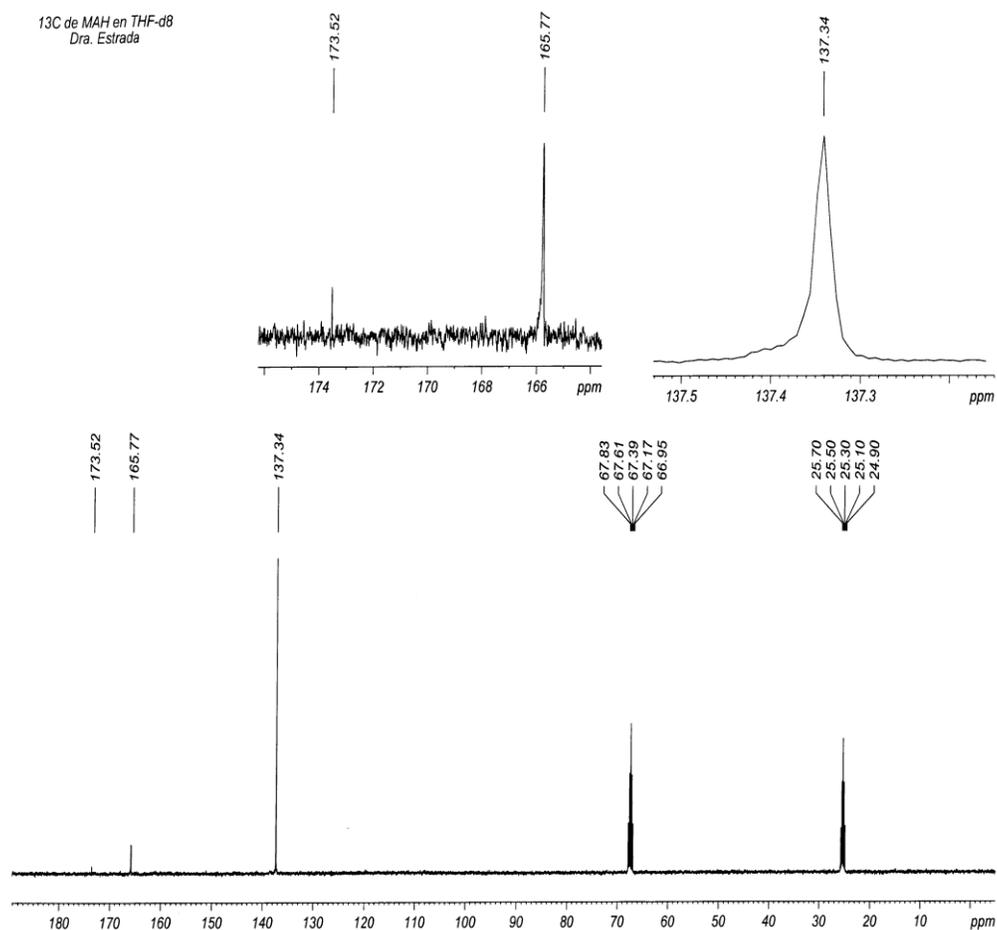
En la **Tabla 4.5** se presentan los valores de RMN  $^{13}\text{C}$  de las diferentes síntesis realizadas.

**Tabla 4.5** Valores de desplazamientos químicos obtenidos en los espectros de RMN $^{13}\text{C}$ .

Tipo de carbono	Desplazamiento químico teórico [ppm]	Desplazamiento químico obtenido [ppm]	Compuesto	Observaciones
		No presenta señal	MAH	Monómero con doble enlace
Metino	20-60	40-50	Rf(8)	Polímero estructura principal metino
		34-47	Rd(2)	Polímero estructura principal metino
		34-46	Rc(4)	Polímero estructura principal metino
		165.77	MAH	Estructura principal
Carbonilo unido a O y R	165-175	165.75-172.04	Rf(8)	
		165.73-172.72	Rd(2)	
		165.81-172.42	Rc(4)	
		137.34	MAH	Estructura principal
Doble enlace	100-150	137.31	Rf(8)	MAH que no reaccionó
		137.29	Rd(2)	MAH que no reaccionó
		131.84	Rc(4)	MAH que no reaccionó
		No presenta señal	MAH	
Aromático	110-170	126.02-131.85	Rf(8)	Presencia de tolueno.
		126.02-133.19	Rd(2)	Presencia de tolueno y xileno.
		126.01-131.84	Rc(4)	Presencia de tolueno, xileno y estireno

Como se establece en la **Tabla 4.5**, se aprecia que las tres principales síntesis desarrolladas en este proyecto (Rf, Rc, y Rd) sí presentaron el grupo principal de la estructura que las conforma, que en este caso es el metino (**--CH--**); los valores obtenidos caen en el rango teórico 20-60 ppm. En el caso de Rc(4) se obtuvo la señal propiciada debido a la presencia del estireno 126-131 ppm, generando una banda ancha en su espectro.

Los espectros obtenidos de dichas síntesis muestran claramente las diferencias entre la materia prima (MAH) y los productos obtenidos. Ver **Figs.4.16, 4.17, 4.18 y 4.19**.



**Fig.4.16**  $^{13}\text{C}$ -RMN para MAH.

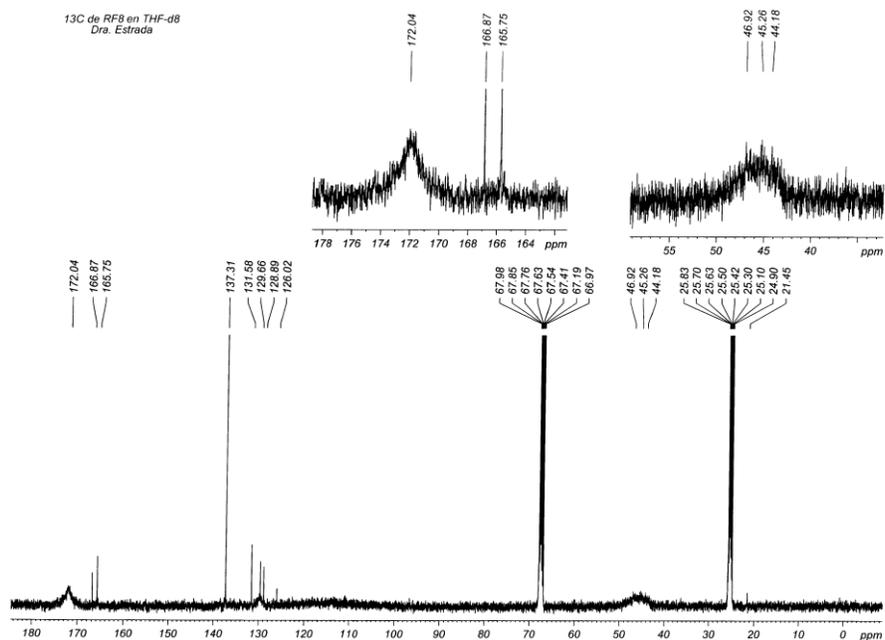


Fig.4.17 <sup>13</sup>C-RMN para RF8.

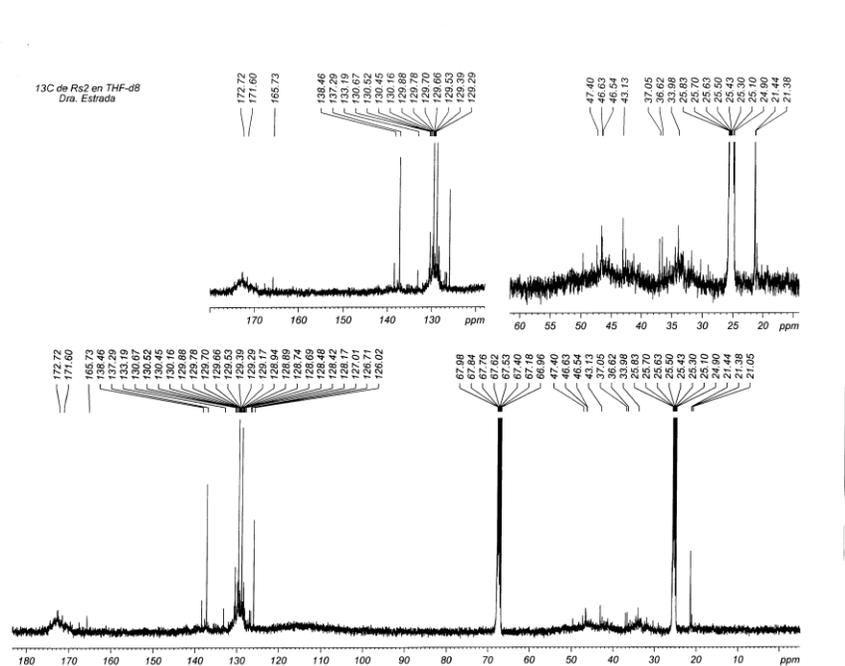


Fig.4.18 <sup>13</sup>C-RMN para Rd2.

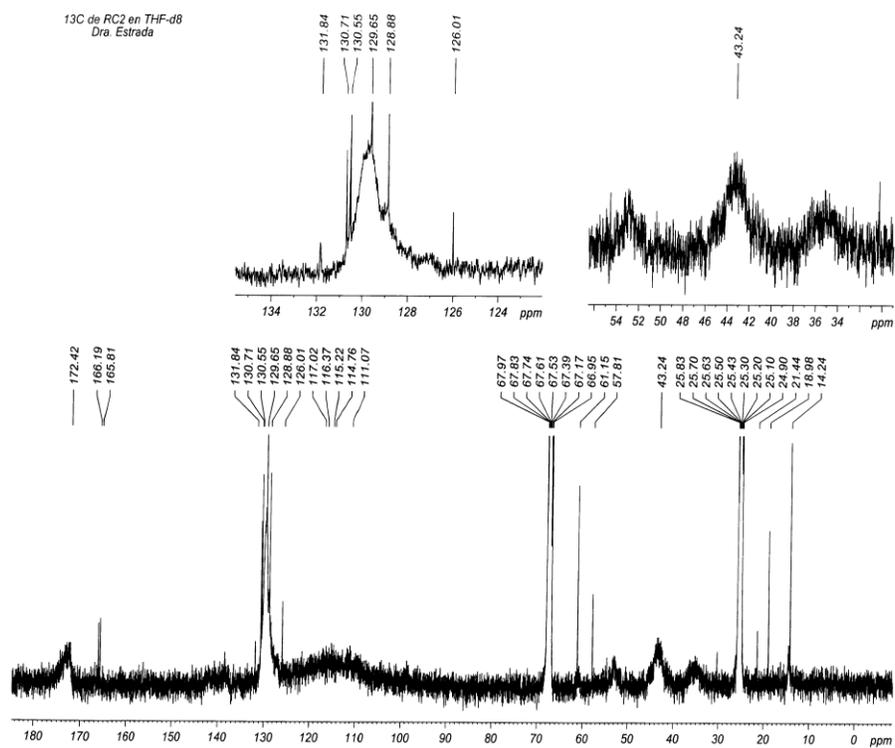


Fig.4.19  $^{13}\text{C}$ -RMN para Rc2.

# Capítulo 5: Aplicación por extrusión reactiva en PET de los productos obtenidos.

---

## **Resumen del Capítulo**

*En este capítulo se exponen los resultados al utilizar los productos obtenidos en extrusión reactiva con PET de distintas fuentes (virgen, postindustrial de cuello de botella y postconsumo de Aprepet) para someter a prueba la hipótesis planteada en este proyecto, que consiste en la síntesis de un aditivo que actúe como un extensor de cadena para el PET de reciclaje. El objetivo es incrementar su peso molecular (midiendo su viscosidad) y con ello promover su reciclaje para la fabricación de perfiles diversos para productos de mayor valor agregado que las fibras para alfombras. Todo esto a partir de materia prima industrial nacional para producir un aditivo económicamente viable. Se experimentó la formación de hilos, primero en un extrusor de doble husillo y posteriormente en uno mono-husillo para la formación de láminas. En el primer caso se monitoreó la gráfica de variación del torque y aspecto físico de los hilos producidos (en caso de formarse) variando el aditivo, su concentración, la forma de añadirlo y el catalizador. En el segundo caso, se midió el índice de fluidez y la viscosidad, el aspecto físico (apariencia, presencia de espuma, de burbujas, de impurezas y flexibilidad) de la película variando la concentración, las formulaciones del aditivo, y las variables de proceso más importantes (temperaturas y revoluciones por minuto del proceso).*

## **5.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS CINCO PRUEBAS EN EL EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO.**

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de las cinco pruebas realizadas en el extrusor de doble husillo, dichos resultados se presentan en las **Tablas 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5**.

En todas las pruebas se obtuvieron hilos con diferentes características, los cuales fueron analizados para observar el desempeño del aditivo (como extensor de cadena) en el PET.

*Términos empleados para describir la aspecto físico del PET procesado con el PMAH en extrusión reactiva.*

**Degradación total (D.T.):** Se refiere al producto cuando el PET presenta espumado en el hilo que deforma notoriamente su estructura, incrementando notoriamente su espesor y presentando una coloración opaca o translúcida. También se da cuando es muy quebradizo o queda muy

adelgazado y cuando no se puede formar el hilo (se obtiene en pedazos a la salida del extrusor). No es adecuado este aditivo para usarlo en la obtención de un producto. Ver **Fig.5.1**.



**Fig.5.1 PET Degradado Totalmente.**

**Degradación parcial (D.P.):** Se refiere al producto cuando el hilo es translúcido con presencia de burbujas, pero no deforma el cuerpo del hilo notoriamente (diámetro aproximadamente constante). Presenta flexibilidad y se pueden formar hilos. Es posible que se pueda laminar o reprocesar para la obtención de un producto. Ver **Fig.5.2**.



**Fig.5.2 PET Degradado Parcialmente.**

**No degradado (N.D.):** Hilo transparente o translúcido sin la presencia de burbujas o muy pocas, uniforme en espesor, flexible (poco quebradizo). Puede estar delgado y es posible que se pueda laminar o reprocesar para la obtención de un producto. Ver **Fig.5.3**.



**Fig.5.3 PET No Degradado.**

### 5.1.1.- Resultados de la primera prueba de extrusión.

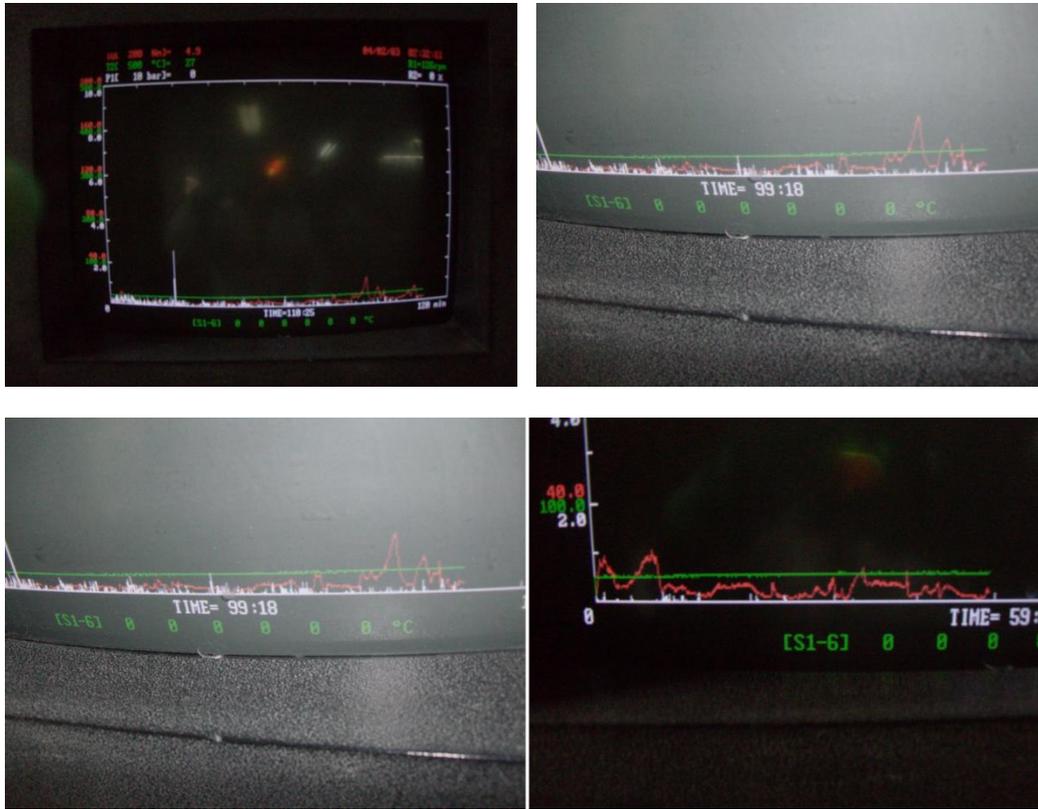
En esta prueba el aditivo se utilizó en forma de polvo mezclándolo con PET.

**Tabla 5.1: Resultados de la primera prueba. Velocidad de ambos husillos ( $R_1$  y  $R_2$ ): 40 rpm. Distribución de temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) en las cuatro zonas: Z1:250; Z2:270; Z3:270; Z4:260.**

Muestra	Aditivo en polvo	Sustrato: 200g	Concentración [pcc]	$L^*$ , $S^*$ o $C^*$ [g]	Torque [N.m]	Aspecto físico
No.1	Rf6	PET	2	-	Constante	Hilo espumado, irregular y opaco (D.T.)
No.2	Rd1	PET	2	-	Constante	Hilo espumado, irregular y opaco (D.T.)
No.3	Rf(M-F)	PET	2	-	Constante	Hilo espumado (D.T.)
No.4	Rf6	PET	2	0.4 ( $L^*$ )	Incrementa 12u	Hilo espumado y hecho pedazos (D.T.)
No.5	Rf6	PET	2	0.4 ( $S^*$ )	Incrementa 5u	Hilo translúcido con gran presencia de burbujas (D.P.)
<b>No.6</b>	<b>Rf5</b>	<b>PET</b>	<b>2</b>	<b>0.5 (<math>C^*</math>)</b>	<b>Incrementa 13u</b>	<b>Hilo translúcido con presencia de burbujas (D.P.)</b>
No.7	Rc1	PET	2	-	Constante	Hilo transparente más delgado, con muy pocas burbujas (N.D.)
No.8	Comercial (PMAHC18)	PET	2	-	Disminuye	Hilo transparente con pocas burbujas (N.D.)

**Catalizadores usados:  $L^*$ ,  $S^*$ ,  $C^*$ ; PMAHC18: Poli(anhídrido maleico –octadeceno) de Aldrich.**

En la **tabla 5.1** se observa que la muestra No.6 es la que presenta el mayor incremento en el torque (13u) debido a esto se infirió que el catalizador usado en esta muestra ( $C^*$ ) podría estar provocando que la reacción se llevase a cabo de forma favorable. Aunque el PET procesado con esta muestra presentó degradación parcial se tomó como base para variar la concentración de  $C^*$  y determinar si la presencia de este componente ayuda a la reacción entre el anhídrido y el alcohol terminal del PET y con ello generar el incremento en el torque y por consiguiente la viscosidad del PET. Ver **Fig.5.4**.



**Fig.5.4: Incremento en el torque provocado por la muestra No.6.**

### **5.1.2.- Resultados de la segunda prueba de extrusión.**

En esta prueba se utilizaron PET-G (glicol) y PET (virgen). Con base en los resultados de la primera corrida, se decidió modificar la concentración de C\* y aplicar esta variación en PET-G ya que éste cuenta con una mayor cantidad de grupos (OH<sup>-</sup>) y con ello podría promover aún más el desarrollo de la reacción.

En esta prueba también se utilizó el aditivo en forma de polvo mezclándolo con PET.

**Tabla 5.2: Resultados de la segunda prueba. Velocidad de ambos husillos ( $R_1$  y  $R_2$ ): 40 rpm. Distribución de temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) en las cuatro zonas: Z1:250-Z2:270-Z3:270-Z4:260.**

<b>Muestra</b>	<b>Aditivo en polvo</b>	<b>Sustrato: 200g</b>	<b>Concentración [pcr]</b>	<b>L*[g]</b>	<b>Torque [N.m]</b>	<b>Aspecto físico</b>
No.9	Rf5	PET-G	2	0.2g	Disminuye 6u	Hilo espumado translúcido (D.T.)
No.10	Rf5	PET-G	2	0.5	Constante	Hilo espumado translúcido y hecho pedazos (D.T.)
No.11	Rf5	PET-G	2	0.8	Constante	Hilo espumado translúcido y hecho pedazos (D.T.)
<b>No.12</b>	<b>Rd1</b>	<b>PET-G</b>	<b>2</b>	<b>0.5</b>	<b>Constante</b>	<b>Hilo transparente, sin burbujas (N.D.)</b>
<b>No.13</b>	<b>Rf6</b>	<b>PET-G</b>	<b>2</b>	<b>-</b>	<b>Aumenta 14u</b>	<b>Hilo adelgazado, translúcido con muy pocas burbujas (N.D.)</b>
No.14	Rd1	PET	2	0.5	-----	Contaminado, mala dosificación del aditivo en el extrusor
<b>No.15</b>	<b>Rf6</b>	<b>PET</b>	<b>2</b>	<b>0.5</b>	<b>Constante</b>	<b>Hilo adelgazado translúcido con muy pocas burbujas (N.D.)</b>
<b>No.16</b>	<b>Rf6</b>	<b>PET</b>	<b>2</b>	<b>0.2</b>	<b>Constante</b>	<b>Hilo adelgazado translúcido con muy pocas burbujas (N.D.)</b>
No.17	Rf6	PET	2	0.9	Constante	Hilo muy adelgazado con muchas burbujas (D.T.)

En la **Tabla 5.2** se observa que la muestra No.13 logró un incremento en el torque (14u) sin provocar degradación en el polímero, pero dicha muestra no está formulada con el catalizador. Es posible que para el PET-G quizás no sea necesaria la presencia de éste.

Con respecto a la variación en la concentración del catalizador el comportamiento de las diferentes muestras en el PET no produce un cambio en el torque, sino que permanece constante.

Como se aprecia en la **Tabla 5.2** los resultados no logran reproducir lo obtenido en la primera prueba ni se pueden tener resultados concluyentes. La principal dificultad que se tuvo fue que se contaba con muy poco material de PET virgen y no se alcanzó a limpiar completamente el extrusor

antes de introducir las muestras 14-17. Se decidió continuar experimentando sólo con PET cristalino.

### 5.1.3.- Resultados de la tercera prueba de extrusión.

En esta prueba también se utilizó el aditivo en forma de polvo mezclándolo con PET.

**Tabla 5.3: Resultados de la tercera prueba. Velocidad de ambos husillos ( $R_1$  y  $R_2$ ): 40 rpm. Distribución de temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) en las cuatro zonas: Z1:235; Z2:270; Z3:270; Z4:260.**

<b>Muestra</b>	<b>Aditivo</b>	<b>Sustrato: 400g</b>	<b>Concentración [pcr]</b>	<b>L*[g]</b>	<b>Torque [N.m]</b>	<b>Aspecto físico</b>
No.18	Rf7a	PET	2	-	Constante	Hilo espumado translúcido (D.T.)
<b>No.19</b>	<b>Rf7b</b>	<b>PET</b>	<b>2</b>	-	<b>Incrementa 8u</b>	Hilo translúcido con muchas burbujas (D.P.)
<b>No.6</b>	<b>Rf5</b>	<b>PET</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	Constante	<b>Hilo transparente con muy pocas burbujas (N.D.)</b>
No.20	Rf5	PET	2	2	Constante	Hilo translúcido, opaco, muy delgado, con muchas burbujas (D.T.)
No.14	Rd1	PET	2	1	Constante	Hilo transparente, delgado con pocas burbujas (D.P.)
No.21	Rf7a	PET	2	1	Constante	Hilo translúcido, opaco, adelgazado, con muchas burbujas (D.P.)
<b>No.22</b>	<b>Rf7b</b>	<b>PET</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>Incrementa</b>	Hilo translúcido, adelgazado, con muchas burbujas (D.P.)

En la **tabla 5.3** se aprecia que sólo dos muestras lograron un leve incremento en el torque, una de ellas con catalizador (No.22.) y la otra sin él (No.19.). Ambas presentaron degradación parcial del PET. **La muestra No.6**, obtenida por fusión, es interesante porque aunque no provocó un incremento del torque, tampoco degradó al PET.

Cabe señalar que la experimentación en el extrusor fue complicada, ya que inicialmente no se logró preparar mezclas homogéneas de los polvos obtenidos con el PET, provocando que la dosificación de la mezcla no fuese regular y constante. Al estar la mezcla en la tolva, el tornillo de

adición empujaba principalmente a los pellets del PET dejando el polvo sobre su superficie, trayendo como consecuencia que la concentración del aditivo no fuese la misma en las diferentes zonas del extrusor; ya que desde la alimentación hubo acumulaciones del mismo. Debido a todo lo anterior se propició la contaminación en algunas muestras, con lo cual, los resultados obtenidos son imprecisos e irreproducibles.

Lo relevante de estas experimentaciones fue el notar que se tenía un problema, en la dosificación del aditivo, que se tendría que solucionar para las siguientes muestras y así poder obtener resultados verídicos y confiables.

Después de estas tres series de muestras no se había logrado reproducir los datos y con ello constatar o refutar si el extensor de cadena estaba funcionando.

#### 5.1.4.- Resultados de la cuarta prueba de extrusión.

En esta prueba se disolvió el aditivo en acetona y se adicionó al PET. Se calentó con agitación mecánica para que el aditivo se impregnara homogéneamente al PET y no fuese posible su separación en la tolva. Se logró una mezcla homogénea y una mejor dosificación. En todas las siguientes pruebas se prepararon las muestras de esta manera.

**Tabla 5.4: Resultados de la cuarta prueba. Velocidad de ambos husillos ( $R_1$  y  $R_2$ ): 40 rpm y ( $R_1$  y  $R_2$ ): 80 rpm. Distribución de temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) en las cuatro zonas: Z1:250-Z2:270-Z3:270-Z4:260.**

<b>Muestra</b>	<b>Aditivo</b>	<b>Sustrato 300g</b>	<b>Concentración [pcr]</b>	<b>C*, L* [g]</b>	<b>Torque [N.m]</b>	<b>Aspecto físico a 40 rpm</b>	<b>Aspecto físico a 80 rpm</b>
No.19	Rf7b	PET	2	sin	Constante	Hilo espumado en pedazos opacos (D.T.)	No se experimentó
No.22	Rf7b	PET	2	0.75 (C*)	Incrementa 8u	Hilo muy delgado translúcido y opaco (D.T.)	Hilo espumado, opaco, con muchas burbujas (D.T.)
No.23	Rf7b	PET	2	0.8 (L*)	Constante	Hilo espumado opaco y hecho pedazos (D.T.)	Hilo espumado, opaco, con muchas burbujas (D.T.)
No.2	Rd1	PET	2	sin	Constante	Hilo espumado opaco y hecho pedazos (D.T.)	Hilo espumado, opaco, con muchas burbujas (D.T.)
<b>No.14</b>	<b>Rd1</b>	<b>PET</b>	<b>2</b>	<b>0.75 (C*)</b>	<b>Incrementa 14u</b>	<b>Hilo translúcido, delgado con muchas burbujas (D.P.)</b>	<b>No se experimentó</b>
No.24	Rc1	PET	2	0.75 (C*)	Constante	Hilo irregular transparente con muchas burbujas y muy quebradizo (D.T.)	Hilo transparente, irregular, grueso y contaminado (D.T.)

En la **tabla 5.4** se aprecia que dos muestras, No.22 y No.14, con catalizador, provocaron un incremento en el torque, en 8 y 14 unidades respectivamente. De la muestra No.14 (obtenida por fusión) se obtuvo un hilo delgado y con presencia de muchas burbujas, pero **procesable**. En cambio la No.22 produjo un producto muy degradado.

Además se trabajó variando la velocidad de los usillos ( $R_1$  y  $R_2$  a 40 rpm y  $R_1$  y  $R_2$  a 80 rpm) para tener un mejor procesamiento del PET.

En esta prueba se logró la obtención de una mayor cantidad de hilos que en las pruebas anteriores y aunque la mayoría de éstos presentó degradación, se logró recabar más información sobre cómo influyen las variables de proceso en el sistema.

Las burbujas pueden deberse a descarboxilación o a la humedad contenida en las muestras. Por ello, para la siguiente prueba, se preparó el aditivo por fusión, disolución y copolímero, con disolventes y reactivos **recién** destilados y purificados **justo antes** de las síntesis correspondientes para eliminar la mayor cantidad de variables. También se dejó el PET a utilizar en la estufa a 150°C toda la noche antes de prepararlos para su extrusión. Se decidió modificar la concentración del catalizador para determinar la formulación idónea, porque hasta este punto, todavía no era claro su papel.

#### ***5.1.5.- Resultados de la quinta prueba de extrusión.***

En esta prueba el aditivo se aplicó igual que en la cuarta prueba.

En la **Tabla 5.5** se aprecia que sólo la muestra No.26 provocó un incremento en el torque, se pudo obtener un hilo que se pudo jalar, aunque su aspecto es de degradación total. Este hilo se peletizó y podría estudiarse para buscar alguna aplicación posterior.

La muestra No.27, aunque no incrementó el torque, si modificó la transparencia del PET, volviéndolo translúcido y adelgazándolo un poco sin perder flexibilidad, se aprecia que el PET puede ser procesable con este aditivo y el catalizador seleccionado a esa concentración. También se observa que con el incremento de la concentración del catalizador, aumenta la degradación en el PET a las mismas condiciones de operación, esto ocurrió para las muestras No.28 y No.29.

Con la muestra No.31 también se obtuvieron hilos translúcidos delgados y flexibles que sugieren que el PET sí puede ser procesado, aunque no se produjo un cambio significativo en el torque.

En la muestra No.32 se utilizó EDTA como catalizador y se observó que su efecto fue negativo pues degrada al PET más significativamente que el C\*.

**Tabla 5.5: Resultados de la quinta prueba. Velocidad de ambos husillos ( $R_1$  y  $R_2$ ): 40 rpm y ( $R_1$  y  $R_2$ ): 80 rpm. Distribución de temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) en las cuatro zonas: Z1:235; Z2:270; Z3:270; Z4:260.**

<b>Muestra</b>	<b>Aditivo</b>	<b>Sustrato 300g</b>	<b>Concentración [pct]</b>	<b><math>C^*</math>, <math>E^*</math> [g]</b>	<b>Torque [N.m]</b>	<b>Aspecto físico a 80 rpm</b>
No.25	Rf(8)	PET	2	-	Constante	Hilo espumado, opaco, y viscoelástico, se puede jalar (D.T.)
No.26	R(d2)	PET	2	-	Incremento de 8u	No se experimentó
<b>No.27</b>	<b>Rd(2)</b>	<b>PET</b>	<b>2</b>	<b>0.4g <math>C^*</math></b>	<b>Constante</b>	<b>Hilo translúcido con burbujas que se puede jalar (D.P.)</b>
No.28	Rd(2)	PET	2	0.8g $C^*$	Constante	Hilo en pedazos, no se puede jalar (D.T.)
No.29	Rd(2)	PET	2	1.6g $C^*$	Constante	No se experimentó
No.30	Rc(4)	PET	2	0.75g $C^*$	Constante	Hilo grueso transparente con muchas burbujas y quebradizo (D.T.)
<b>No.31</b>	<b>[Rd(2) + Rc(4)]</b>	<b>PET</b>	<b>1 de Rs 1 de Rc</b>	<b>0.81g <math>C^*</math></b>	<b>Constante</b>	<b>Hilo muy delgado, translúcido con pocas burbujas, se puede jalar y flexible (D.P.)</b>
No.32	Rf(8)	PET	1	0.4g $E^*$	Constante	A 90 rpm hilo en pedazos, a 140 rpm se forma hilo grueso espumado opaco que se puede jalar, viscoelástico (D.T.)

Hasta este punto se puede afirmar que a menor concentración del catalizador, menor será el grado de degradación en el PET. En este caso una concentración del 10% con respecto a la cantidad de aditivo empleado o un 0.2% con respecto a la cantidad de PET empleada.

También se observa que las muestras que contienen el aditivo Rs sólo (o combinado) presentan mejor desempeño al reaccionar con el PET, ya que éste sufre menor degradación. Las muestras que contienen el aditivo Rf son menos eficientes por que producen mayor degradación del PET, esto aunado a la cantidad de catalizador empleada.

En la **Fig.5.5** se muestran imágenes de parte de los hilos obtenidos hasta ahora en las cinco pruebas de extrusión.



**Fig.5.5: Imágenes de los diferentes hilos obtenidos en las cinco pruebas de extrusión. Se presentan hilos con degradación parcial (Números: 6, 14, 22, 27, 28 y 31) y degradación total (Números: 25, 26, 29, 30 y 32), PET R y PET virgen.**

Con esta serie de cinco pruebas se ha logrado tener información sobre las condiciones de operación (Distribución de temperaturas, velocidad de los husillos), sobre el desempeño del catalizador (A menor concentración es mejor su desempeño) y cuáles aditivos funcionan mejor. También se tiene una metodología para preparar la mezcla aditivo-PET que garantiza su adición homogénea.

El siguiente paso es lograr obtener un producto terminado, es decir, optimizar el procesamiento del PET con los aditivos sintetizados.

## **5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS DOS PRIMERAS PRUEBAS EN EL EXTRUSOR MONOHUSILLO.**

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de las dos pruebas realizadas en el extrusor monohusillo de la empresa PLAFUSA.

### **5.2.1 Resultados de la primera prueba de extrusión en equipo monohusillo.**

El equipo monohusillo carece de medidor del torque, lo que imposibilita cuantificar los incrementos o decrementos en la viscosidad del material procesado. El enfoque de estos experimentos fue establecer las condiciones de operación del extrusor para obtener láminas homogéneas del material. Primero se ensayaron las formulaciones con PET virgen y posteriormente con varios porcentajes de PET reciclado.

En la **Tabla 5.6** se especifican las muestras que se procesaron en el equipo monohusillo.

**Tabla 5.6 Muestras preparadas para su procesamiento en el extrusor. Primera prueba.**

<b>Muestra</b>	<b>Aditivo [g]</b>	<b>Concentración de aditivo [pcr]</b>	<b>C* [g]</b>	<b>Formulación Combinación de PET</b>
No.1	Rd(2): 24	2	2.25	Únicamente PET (1200g)
No.2	Rd(2): 12 + Rc(4): 6	(Rd(2): 1 + Rc(4): 0.5)=1.5	3	Únicamente PET (1200g)
No.3	Rd(2): (Muestra No.1)	-----	-----	50% PET-A + 50% PET-P
No.4	(Rd5) (Muestra No.2)	-----	-----	50% PET-A + 50% PET-P

En esta prueba se variaron la distribución de temperaturas y la velocidad del husillo. Ver **Tabla 5.7**.

Resultados:

**Tabla 5.7 Resultados obtenidos en extrusor monohusillo. Primera prueba. Se variaron las temperaturas de las zonas y las RPM para lograr formar láminas.**

<b>Muestra</b>	<b>Distribución de temperaturas [°C]</b>	<b>Velocidad del husillo [rpm]</b>	<b>Observaciones del laminado</b>
No.1-A	Z1: 255- Z2: 250- Z3: 245- Z4: 240	85	Lámina translúcida, que presenta huellas del dado marcadamente, no tiene espesor uniforme (zonas muy delgadas y otras muy gruesas), es muy quebradiza Presenta impurezas del aditivo y regiones con burbujas.
No.1-B	Z1: 255- Z2: 250- Z3: 245- Z4: 240	90	Lámina más translúcida que 1-A. Presenta huellas del dado marcadamente, no tiene espesor uniforme (zonas muy delgadas y otras muy gruesas) y es muy quebradiza Presenta más impurezas del aditivo y burbujas que 1-A.
No.1-C	Z1: 255- Z2: 250- Z3: 245- Z4: 240	80	Lámina menos translúcida y con huellas menos pronunciadas que 1-A y 1-B. Presenta menos burbujas e impurezas del aditivo que las muestras anteriores, pero sigue siendo quebradiza, ya que es más rígida.
No.2-A	Z1:245- Z2:240- Z3:235- Z4:230	90	Lámina translúcida que presenta huella del dado, por ello no es uniforme en su espesor, contiene bastantes impurezas del aditivo. Textura rugosa en las zonas más delgadas. Es menos quebradiza y presenta zonas con mayor adelgazamiento que las láminas obtenidas con la muestra No.1.
No.2-B	Z1:250- Z2:245- Z3:240- Z4:235	90	Lámina translúcida que presenta huella del dado, pero con menos impurezas del aditivo aunque con mayor rugosidad, mayor transparencia y uniformidad que 2-A. Presenta cierta mejora con respecto a 2-A. También es menos quebradiza que las láminas obtenidas con la muestra No.1.
No.3	Z1:250- Z2:245- Z3:240- Z4:235	90	Lámina translúcida que presenta huella del dado sin impurezas del aditivo. Presenta espesor irregular, superficie lisa con cierta flexibilidad. No presenta buen aspecto físico.
No.4	Z1:250- Z2:245- Z3:240- Z4:235	90	Lámina parcialmente translúcida, mucho más uniforme en espesor que las obtenidas con las muestras No.1 y No.2, con pocas impurezas del aditivo, sin burbujas. Tiene buena flexibilidad. Presenta notables mejoras con respecto a las muestras No.1 y No.2.

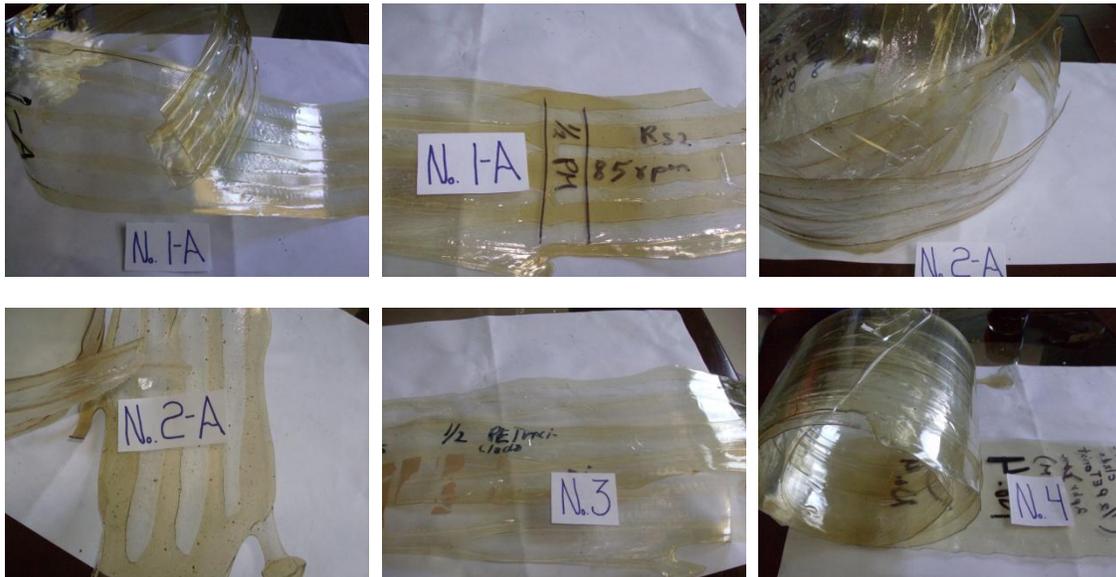
En la **Tabla 5.7** se aprecia que las muestras No.2-B y No.4 se obtuvieron láminas que pueden tener aplicación. En la muestra No.2-B, se procesó el PET-A sin mezclarlo con PET o PET-R, es decir, que se obtuvo una lámina sólo con el aditivo impregnado al PET (PET-A).

Al extrudir sólo el PET impregnado con aditivo se tuvo el problema que se volviese muy pegajoso con el calentamiento, provocando que el PET se pegara al husillo desde la alimentación y no se tuviese un eficiente desplazamiento por el extrusor. Con ello la alimentación y lo que salía del dado no fue constante. Como consecuencia se produjo la degradación del PET y se impidió que se pudiese jalar hacia los rodillos. La obtención de la lámina fue un proceso complicado.

En la muestra No.4, se mezclaron PET-A y PET-P, lográndose obtener una lámina con menos problemas en la operación del equipo. Entonces se concluyó que, si se mezcla el PET-A con PET sin aditivo, sea virgen o reciclado, se logra un mejor procesamiento de las muestras y con ello se obtiene una lámina más homogénea y uniforme.

Analizando lo anterior, se concluyó que se estaba trabajando con una concentración muy alta en el PET con aditivo; entonces para las siguientes pruebas se decidió diluir el PET-A con PET o PET-R.

En la **Fig.5.6** se muestran las diversas láminas obtenidas en la primera prueba en extrusor monohusillo.



**Fig. 5.6** Imágenes de las láminas obtenidas en la primera prueba.

### **5.2.2 Resultados de la segunda prueba de extrusión en equipo monohusillo.**

En la **Tabla 5.8** se especifican las formulaciones que se extrudieron en equipo monohusillo.

**Tabla 5.8 Muestras preparadas para su procesamiento en el extrusor monohusillo. Segunda prueba, se varió tipo de aditivo y cantidad de C\*.**

<b>Muestra</b>	<b>Aditivo [g]</b>	<b>Sustrato PET [g]</b>	<b>Concentración de aditivo [pcr]</b>	<b>C* [g]</b>	<b>Mezcla [%]</b>
No.1	Rd(2): 6 + Rc(4): 6	PET 600	2	1.5	67% PET + 33% PET-A
No.2	Rc(4): 6	PET 300	2	0.75	67% PET + 33% PET-A
No.3	Rf(8): 6	PET 300	2	0.75	67% PET + 33% PET-A

Segunda prueba. Se varió tipo de aditivo y cantidad de C\*. Ver **Tabla 5.9**:

**Tabla 5.9 Resultados obtenidos en extrusor monohusillo de la segunda prueba.**

<b>Muestra</b>	<b>Distribución de temperaturas [°C]</b>	<b>Velocidad del husillo [rpm]</b>	<b>Observaciones del laminado</b>
No.1	Z1:255- Z2:250- Z3:245- Z4:240	80	Lámina parcialmente translúcida que presenta ligeramente huella del dado y por consiguiente con espesor variable (0.40-0.80mm). Lámina flexible y no quebradiza, que presenta una superficie con bordes, pero lisa. En general buen aspecto físico.
No.2-A	Z1:265- Z2:260- Z3:255- Z4:245	90	Lámina transparente que contiene impurezas del aditivo, presenta rugosidad muy marcada en forma de pequeños cráteres; provocando con ello una superficie irregular. Lámina con pronunciadas zonas de adelgazamiento (0.30-0.75 mm). Es muy quebradiza, por lo tanto no presenta buen aspecto físico.
No.2-B	Z1:270- Z2:265- Z3:260- Z4:255	90	Lámina transparente que contiene impurezas del aditivo, presenta rugosidad muy marcada en forma de pequeños cráteres; provocando una superficie irregular. Presenta menor rugosidad e impurezas que 2-A. Espesor variable (0.45-0.65 mm), que es más uniforme que el de 2-A pero sigue siendo quebradiza. Presenta cierta mejora con respecto a 2-A ya que es más uniforme, menos rugosa y más manejable. En general no presenta buen aspecto físico.
No.3	Z1:255- Z2:250- Z3:250- Z4:235	90	Lámina translúcida que presenta marcadamente la huella del dado, provocando diferencias notorias en el espesor. Lámina con superficie irregular con zonas flexibles y otras muy quebradizas debido a la rigidez; por lo que es heterogénea en sus propiedades. No presenta buen aspecto físico.

En general, se obtuvieron láminas más uniformes y homogéneas que en la primera prueba. Pero siguieron los problemas de proceso y aunque se hicieron mezclas entre los diferentes tipos de PET, se continuó con la dificultad de que el PET-A se pone muy pegajoso y se adhiere al husillo con la consecuente degradación del PET y la imposibilidad de jalarlo para tener láminas.

Hasta este momento no se había demostrado qué función estaba realizando el catalizador en la reacción, tampoco si el aditivo había favorecido el incremento en la viscosidad, pero se había logrado mejorar las condiciones de operación (Distribución de temperaturas y velocidad del husillo) y las formulaciones (mezclas) para poder obtener algunas láminas. **Ver Fig.5.7.**

En la **Fig.5.7** se muestran las diversas láminas obtenidas en la segunda prueba en extrusor monohusillo.



**Fig.5.7** Imágenes de las láminas obtenidas en segunda prueba.

# Capítulo 6: Determinación de la viscosidad en plastómetro.

---

## **Resumen del capítulo.**

*Las cinco pruebas en el IIM y las dos descritas anteriormente en PLAFUSA aportaron información sobre el comportamiento de los distintos aditivos (por ejemplo: se encontró cómo adicionarlos para obtener mejores resultados, las temperaturas de proceso y las RPM para obtener películas uniformes con algunos de los productos sintetizados). Sin embargo, las expectativas generadas en este proyecto de tesis aún no se habían concretado, faltaba la obtención de datos específicos que apoyaran la hipótesis planteada. Fue entonces que surgió la posibilidad de medir las muestras de PET con las diversas síntesis del aditivo en un plastómetro, equipo que determina el índice de fluidez, viscosidad, porcentaje volumétrico y esfuerzo cortante de diferentes polímeros. En este trabajo era muy importante cuantificar los efectos mencionados para los aditivos con el PET, tanto virgen como reciclado y con ello poner a prueba el planteamiento de la hipótesis propuesta. En este capítulo se exponen los resultados del plastómetro, que generaron información sobre los mejores aditivos y las mejores formulaciones para la obtención de las últimas láminas de este proyecto.*

En la **tabla 6.1** se muestran los resultados obtenidos del plastómetro bajo la norma ASTM-D1238.

**Tabla 6.1 Resultados obtenidos del Plastómetro.**

Muestra	Índice de fluidez [g/10 min]	Porcentaje volumétrico [cm <sup>3</sup> /10 min]	Viscosidad [Pa·s]	Esfuerzo cortante [N/m <sup>2</sup> ]	Muestra	Índice de fluidez [g/10 min]	Porcentaje volumétrico [cm <sup>3</sup> /10 min]	Viscosidad [Pa·s]	Esfuerzo cortante [N/m <sup>2</sup> ]
PET VIRGEN	34.13	24.55	435.4	44.98	No.9	50.24	36.14	295.8	66.22
	32.69	23.52	454.5	43.09		43.32	31.17	343	57.1
	31.69	22.8	468.9	41.77		51.32	36.92	289.6	67.64
Promedio	32.8367	23.6233	452.933	43.28	Promedio	48.2933	34.7433	309.467	63.6533
PET-REC.	61.12	43.97	243.1	80.56	No.10	26.79	19.27	554.7	35.31
	62.05	44.64	239.5	81.78		23.56	16.95	630.6	31.06
	56.91	40.94	261.1	75.08		27.39	19.7	542.5	36.1
Promedio	60.0267	43.1833	247.9	79.14	Promedio	25.9133	18.64	575.933	34.1567
No.1	54.47	39.18	272.8	71.74	No.11	34.08	24.52	436	44.92
	50.11	36.05	296.6	66.04		31.57	22.71	470.6	41.02
	51.05	36.73	291.1	67.29		32.94	23.7	451.1	43.42
Promedio	51.8767	37.32	286.833	68.3567	Promedio	32.8633	23.6433	452.567	43.12
No.2	58.84	42.33	256.6	77.55	No.12	21.45	15.43	692.7	28.27
	67.59	48.62	219.9	89.08		20.38	14.66	729.2	26.86
	58.97	42.43	252	77.73		21.33	15.34	696.8	28.11
Promedio	61.8	44.46	242.833	81.4533	Promedio	21.0533	15.1433	706.233	27.7467
No.3	50.92	36.63	291.8	67.12	No.13	20.85	15	712.7	27.48
	53.91	38.79	275.6	71.06		18.65	13.41	796.8	24.58
	48.38	34.81	307.1	63.76		17.99	12.94	826.1	23.71
Promedio	51.07	36.7433	291.5	67.3133	Promedio	19.1633	13.7833	778.533	25.2567
No.4	34.85	25.07	426.4	45.93	No.14	20.76	14.93	715.9	27.36
	32.98	23.73	450.5	43.47		17.9	12.88	830.1	23.59
	32.9	23.67	451.6	43.37		18.84	13.55	788.6	24.83
Promedio	33.5767	24.1567	442.833	44.2567	Promedio	19.1667	13.7867	778.2	25.26
No.5	39.19	28.2	379.1	51.66	No.15	22.4	16.12	663.2	29.53
	37.77	27.17	393.4	49.78		20.43	14.7	727.4	26.93
	39.73	28.58	374	52.36		24.69	17.76	601.8	32.54
Promedio	38.8967	27.9833	382.167	51.2667	Promedio	22.5067	16.1933	664.133	29.6667

**Tabla 6.1: Resultados obtenidos del Plastómetro (continuación).**

Muestra	Índice de fluidez [g/10 min]	Porcentaje volumétrico [cm <sup>3</sup> /10 min]	Viscosidad [Pa·s]	Esfuerzo cortante [N/m <sup>2</sup> ]	Muestra	Índice de fluidez [g/10 min]	Porcentaje volumétrico [cm <sup>3</sup> /10 min]	Viscosidad [Pa·s]	Esfuerzo cortante [N/m <sup>2</sup> ]
No.6	79.11	56.92	187.8	104.22	No.16	39.53	28.44	375.9	52.1
	70.19	50.49	211.7	92.51		36.35	26.15	408.8	47.92
	70	50.36	212.3	92.26		32.35	23.27	459.4	42.63
Promedio	73.1	52.59	203.933	96.33	Promedio	36.0767	25.9533	414.7	47.55
No.7	79.54	57.22	186.8	104.83	No.17	21.72	15.62	684.2	28.62
	82.69	59.49	179.7	108.99		20.87	15.02	711.9	27.51
	87.77	33.14	169.3	115.68		14.6	10.51	1017.3	19.25
Promedio	83.3333	49.95	178.6	109.833	Promedio	19.0633	13.7167	804.467	25.1267
No.8	19.21	13.82	773.3	25.33	No.18	22.3	16.04	666.3	29.39
	18.23	13.12	814.9	24.03		20.81	14.97	714	27.43
	18.81	13.53	789.8	24.8		21.43	15.42	693.3	28.25
Promedio	18.75	13.49	792.667	24.72	Promedio	21.5133	15.4767	691.2	28.3567
No.19	32.3	23.239	460.1	42.175	No.23	57.525	41.385	258.4	75.817
	22.638	16.286	665.5	29.877		45.441	32.691	327.1	59.89
	22.769	16.381	652.7	30.01		48.199	34.675	308.3	63.526
Promedio	25.9023	18.6353	592.767	34.0207	Promedio	50.3883	36.2503	297.933	66.411
No.20	24.782	17.829	599.7	32.662	No.24	38.437	27.652	386.7	50.66
	28.084	20.205	529.2	37.015		48.075	34.587	309.1	63.363
	35.891	25.821	414.1	47.304		51.769	37.244	281.1	68.231
Promedio	29.5857	21.285	514.333	38.9937	Promedio	46.0937	33.161	325.633	60.7513
No.21	40.875	29.406	363.6	53.873	No.25	23.996	17.263	619.4	31.629
	35.706	25.688	416.2	47.06		20.669	14.87	719	27.242
	36.304	26.118	409.4	47.848		18.672	13.433	795.9	24.61
Promedio	37.6283	27.0707	396.4	49.5937	Promedio	21.1123	15.1887	711.433	27.827
No.22	52.325	37.644	284	68.964	No.26	40.912	29.433	363.3	53.921
	47.552	34.21	312.5	62.674		27.752	19.965	535.5	36.577
	41.106	29.573	361.5	54.178		53.831	38.727	276.1	70.94
Promedio	46.9943	33.809	319.333	61.9387	Promedio	40.8317	29.375	391.633	53.8127

**Tabla 6.2 Resumen de las muestras de la Tabla 6.1 que no lograron un incremento en la viscosidad del PET.**

Muestra	Aditivo + A.L.	Viscosidad [Pa.s]
<b>PET Virgen</b>	<b>Blanco</b>	<b>452.93</b>
No.1	Rc	286.83
No.2	Rd	242.83
No.3	Rf	291.5
No.4	Rd5	442.83
No.5	Rf9	382.16
<b>PET R</b>	<b>Blanco</b>	<b>247.9</b>
No.6	Rc	203.93
No.7	Rf9	178.6

**Tabla 6.3 Resumen de las muestras de la Tabla 6.1 que sí lograron un incremento en la viscosidad del PET.**

Muestra	Aditivo	Índice de fluidez [g/10min]	Porcentaje volumétrico [cm <sup>3</sup> /10 min]	Viscosidad [Pa.s]	Esfuerzo cortante [s <sup>-1</sup> ]	Incremento [%]
<b>PET virgen</b>	-----	<b>32.83</b>	<b>23.62</b>	<b>452.93</b>	<b>43.28</b>	<b>Blanco</b>
No.8	Rd5	18.75	13.49	792.66	24.72	75
No.10	Rd	25.91	18.64	575.93	34.15	27
No.11	Rf9	32.86	23.64	452.56	43.12	0
No.12	Rc	21.05	15.14	706.23	27.74	56
No.13	(Rd5) (Imp.)	19.16	13.78	778.53	25.25	72
No.22	Rf	46.99	33.8	319.33	61.93	-30
<b>PET-R</b>	-----	<b>60.02</b>	<b>43.18</b>	<b>247.9</b>	<b>79.14</b>	<b>Blanco</b>
No.9	Rf9	48.29	34.74	309.46	63.65	25

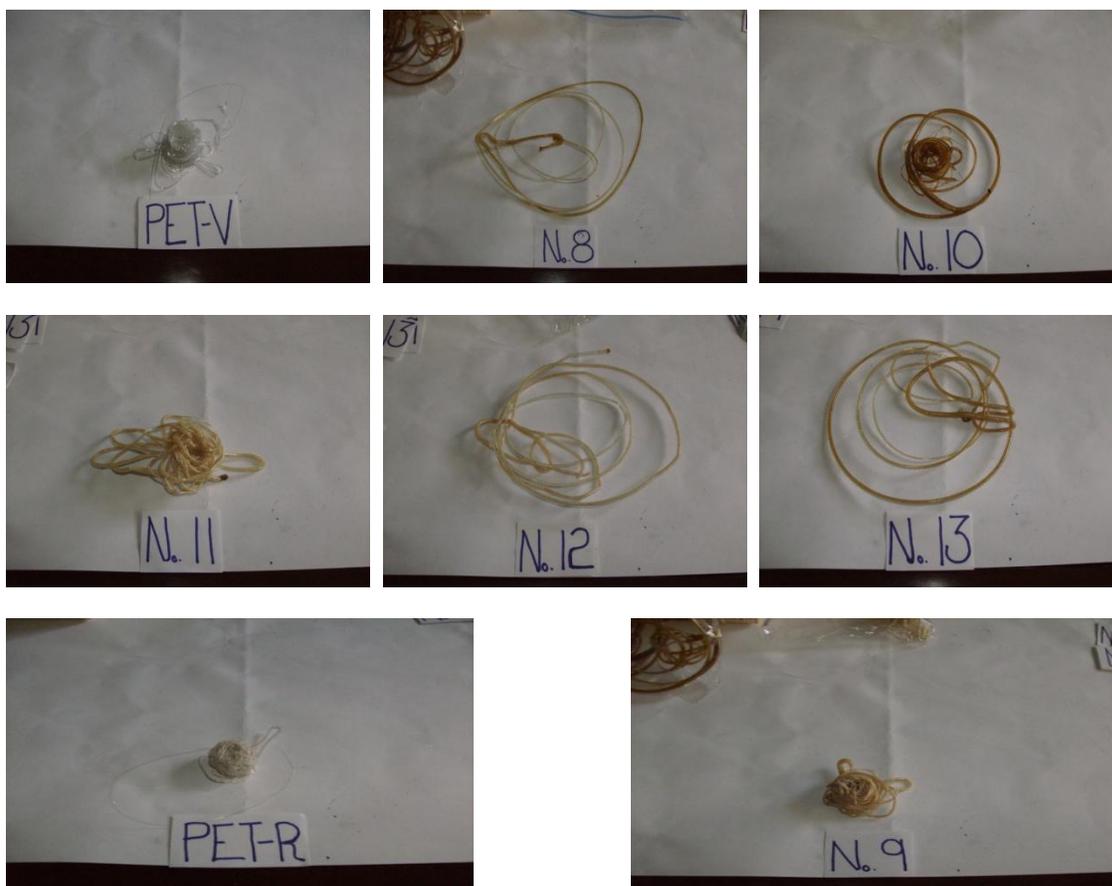
## 6.1 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DEL PLASTÓMETRO.

Analizando la información proporcionada por el plastómetro en la evaluación de la influencia del tipo de aditivo y de la presencia de un catalizador (C\*) sobre la viscosidad en PET virgen y en PET reciclado, se tiene lo siguiente:

La **Tabla 6.2** muestra que al adicionar C\* no hubo incremento en la viscosidad, al contrario, todos los aditivos en presencia del catalizador provocaron un decremento de la misma; tanto para PET virgen como para PET reciclado.

Por otro lado, la **Tabla 6.2** muestra que, sin la presencia del catalizador, se logra un incremento en la viscosidad en todas las muestras procesadas para los aditivos (con respecto a PET o PETR) excepto la No.22. En otras palabras, con ellos se ha cumplido el objetivo deseado, que consiste en incrementar la viscosidad del PET para poder procesar el PET reciclado (distinto a fibras).

Continuando con la discusión de la **Tabla 6.2**. El mayor incremento en viscosidad (75%) se obtuvo con la muestra No.8, le sigue la muestra No.13 con un 72% y finalmente la muestra No.12 con un 56%. Todos estos incrementos en PET virgen. Para PET reciclado se dio un incremento en la viscosidad con la muestra No.9 de un 25%. Ver **Fig.6.1**.

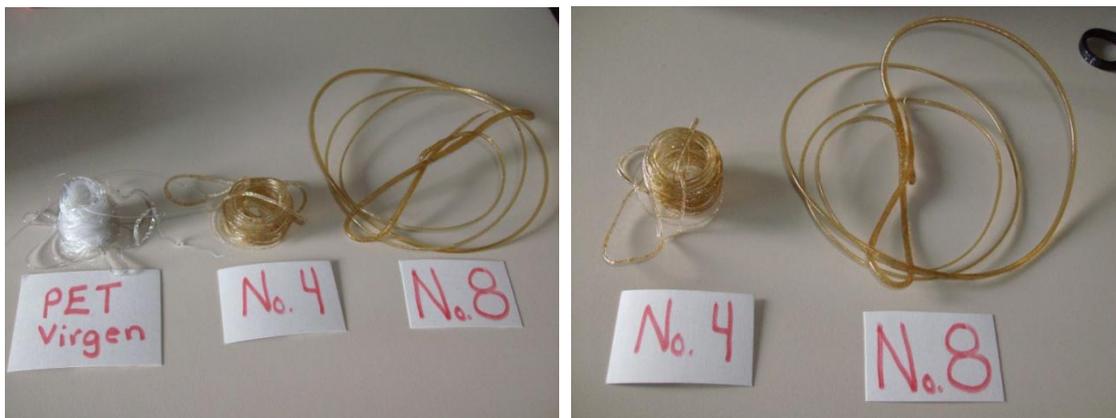


**Fig.6.1: Aspecto de las muestras que presentaron incremento en la viscosidad del PET, después de procesarse en el plastómetro.**

La presencia o ausencia del catalizador (C\*), jugó un papel determinante en el desarrollo de la reacción, provocando el decremento ó incremento en la viscosidad y en el aspecto físico del PET (**Grado de degradación en la formación del hilo**).

Analizando la muestra No.8 (sin C\*) y su contraparte la muestra No.4 (con C\*), se observa la formación de un hilo translúcido y de mayor espesor que el obtenido de PET (1.21mm). La viscosidad de la muestra No.4 = 442.83 Pa.s, (disminución de un 2% con respecto a PET virgen, cuya viscosidad sin aditivo es 452.93 Pa.s), y se forma un hilo transparente y muy delgado (0.854mm)). Estos resultados apuntan a que la presencia del catalizador (C\*) contribuye de forma adversa al objetivo perseguido, ya que provoca un decremento en la viscosidad del PET. Si se prescinde del catalizador (C\*) se disminuye también en cierta medida la degradación del mismo, ya que como se observa en la **Fig.6.2** se generan aros con mayor amplitud en su diámetro.

Por otro lado, la muestra No.8 presenta una viscosidad de 792.66 Pa.s, esto significa un incremento de 75% con respecto al PET virgen. Como resultado de este incremento se observa la formación de hilo translúcido de espesor entre 1.2-2.4 mm, con aros de mayor amplitud de diámetro en comparación con los obtenidos por el PET virgen y los de la muestra No.4. Ver **Fig.6.2**.



**Fig.6.2 Comparación de viscosidad y aspecto físico entre las muestras No.4 (con C\*), No.8 (sin C\*) y PET virgen.**

El PET-R presenta 247.9 Pa.s. de viscosidad y sus formulaciones con C\*, muestra 7 y sin C\* muestra No9, presentan viscosidades de 178.6Pa.s (disminución del 28%) y 309.46Pa.s (incremento de un 25%) respectivamente. Es decir, sin C\* se aumenta la viscosidad y con C\* disminuye.

En las **Figs. 6.3 y 6.4** se ilustra el efecto del catalizador y son las gráficas correspondientes a los datos de las **Tablas 6.3 y 6.2 respectivamente**.



**Fig.6.3 Incremento de la viscosidad en PET, debido al efecto de las diversas síntesis del aditivo, sin la presencia de catalizador. Correspondiente a los datos de la Tabla 6.3 obtenidos del plastómetro bajo las condiciones de la norma ASTM D1238.**



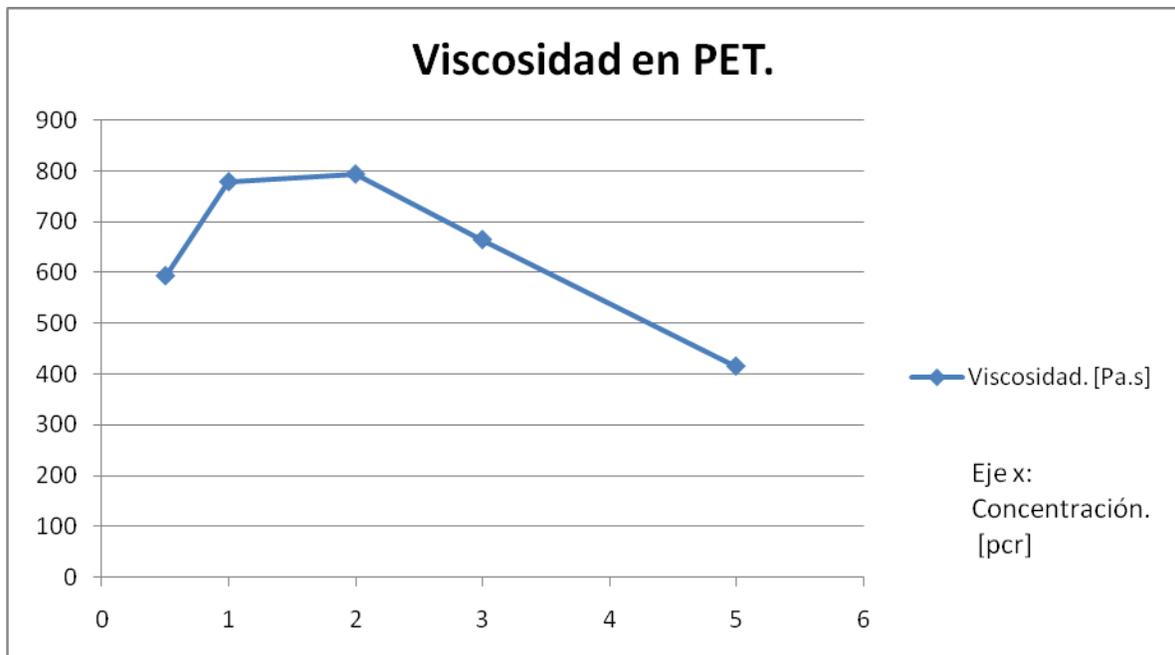
**Fig.6.4 Disminución en la viscosidad del PET, debido a la presencia de un catalizador en las diferentes síntesis del aditivo. (Ver Tabla 6.2). Datos obtenidos del plastómetro bajo las condiciones de la norma ASTM D1238.**

De las tres muestras que presentaron el mayor incremento en la viscosidad (números: 8, 12 y 13), se tomó la No.8 para hacer variaciones en la concentración y observar cómo impacta ésta en la viscosidad. Esta muestra tiene también la característica de presentar menor cantidad de burbujas en el hilo sin provocar la degradación total. Queda como hilo flexible, manejable, no quebradizo y de espesor mayor al del PET virgen.

Analizando la **Tabla 6.4** se observa que a 2 pcr se obtiene la mayor viscosidad. La concentración óptima fue a 2 pcr. Ver **Fig.6.5** que es la gráfica correspondiente.

**Tabla 6.4** Con base en la muestra No.8, se observa la variación de la viscosidad con respecto a la concentración del aditivo.

Muestra No.8	Concentración [pcr]	Viscosidad [Pa.s]
No.19	0.5	592.76
No.14	1	778.2
No.20	1.5	514.33
No.8	<b>2</b>	<b>792.66</b>
No.15	3	664.13
No.16	5	414.7



**Fig.6.5** Variación de la viscosidad con respecto a la concentración de aditivo. Datos obtenidos del plastómetro bajo las condiciones de la norma ASTM D1238.

Podemos concluir que el aditivo de la muestra No.8 es el que presentó un mejor desempeño para el procesamiento del PET. Todo lo anterior aplicado a PET virgen.

Como se comentó en la sección anterior se tenía la dificultad en el extrusor de que el PET-A se quedaba muy pegajoso y se adhería al husillo y para evitarlo se había propuesto diluir el aditivo con más PET. Con esto en mente se quiso estudiar distintas mezclas de tipos de PET.

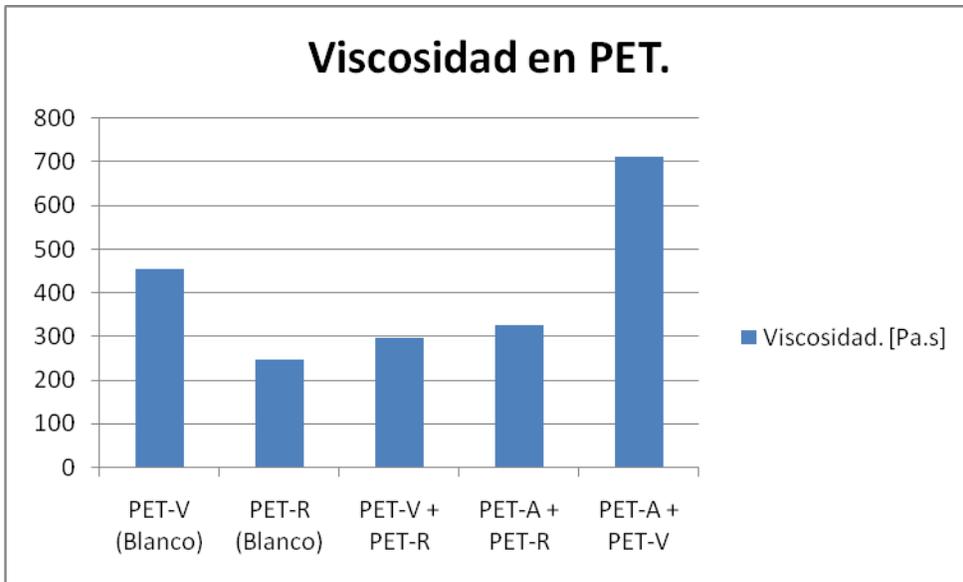
**Tabla 6.5 Variación en la viscosidad con respecto a diversas formulaciones de PET.**

Muestra	Mezcla	Composición [%]	Viscosidad [Pa.s]
PET	Blanco	-----	452.93
PET-R	Blanco	-----	247.9
No.23	PET + PET-R	50+50	297.93
No.24	PET-A + PET-R	50+50	325.63
No.25	PET-A + PET	50+50	711.43
No.26	PET-A + PET + PET-R	33.3+33.3+33.3	391.63

La **tabla 6.5** muestra que la formulación de la muestra No.24 provocó un incremento en la viscosidad del PET reciclado de un 32%. De igual manera, la muestra No.25 provocó un incremento en la viscosidad del PET virgen de un 57%. De ambas muestras se obtuvieron hilos translúcidos de mayor espesor que los obtenidos por PET-R y PET sin el efecto del aditivo. Ver **Fig.6.6 y 6.7**.



**Fig.6.6 Muestras de PET con aditivo obtenidas del plastómetro y su comparación con PET-R y PET.**



**Fig.6.7 Incremento en la viscosidad debido a la utilización del aditivo en diferentes formulaciones. Datos obtenidos del plastómetro bajo las condiciones de la norma ASTM D1238.**

## 6.2 RESULTADOS DE LA ÚLTIMA PRUEBA PARA LA OBTENCIÓN DE LÁMINAS DE PET. (PLAFUSA).

Basándose en la información proporcionada por el plastómetro se propusieron las formulaciones de los diversos aditivos que mejor se comportaron para ser procesadas en el extrusor monohusillo y obtener láminas como producto terminado. Se incluyen dos muestras usando PET reciclado.

**Tabla 6.6: Propuesta de formulaciones para la obtención de láminas en extrusor monohusillo.**

Muestra	Formulación	Composición	Aditivo
No.24	PET-A + PET-R	50% PET-A + 50% PET-R	Rd5
No.25	PET-A + PET	50% PET-A + 100% PET	Rd5
No.26	PET-A + PET-R	50% PET-A + 100% PET-R	Rd5
No.27	PET-A + PET	50% PET-A + 50% PET	Rc
No.28	PET-A + PET	50% PET-A + 50% PET	Rf9
No.29	PET-A + PET-P	50% PET-A + 50% PET-P	Rd

**Tabla 6.7 Resultados obtenidos de las formulaciones de laTabla 6.6 (Primera parte).**

Muestra	Mezcla [g]	Aditivo	Distribución de temperaturas [°C]	Velocidad del husillo [rpm]	Aspecto físico del laminado
Blanco.	No, sólo PET	----- ----	Z1:250-Z2:245- Z3:240-Z4:235	90	Lámina transparente, de superficie lisa con espesor uniforme (0.49-0.53 mm), flexible por ello no quebradiza. Presenta muy buen aspecto físico.
No.25	PET:200 + PET-A:100	Rd5	Z1:240-Z2:240- Z3:235-Z4:230 En la zona 1 se utilizó el sistema de agua de enfriamiento.	90	Lámina parcialmente translúcida, espesor uniforme (0.48-0.55 mm). Es muy flexible, por ello no tan quebradiza. Presenta superficie lisa y muy buen aspecto físico.
No.24	PET-A:200 + PET-R:200	Rd5	Z1:240-Z2:240- Z3:235-Z4:235 En la zona 1 se utilizó el sistema de agua de enfriamiento.	90	Lámina parcialmente translúcida, espesor uniforme (0.30-0.38 mm), presentando adelgazamiento con respecto a la muestra No.1. Superficie lisa y más brillante que la muestra No.1. Es flexible, pero algo quebradiza. En general, buen aspecto físico.
No.26	PET-A:100 + PET-R:200	Rd5	Z1:245-Z2:240- Z3:230-Z4:225 En la zona 1 Se utilizó el sistema de agua de enfriamiento.	90	Lámina parcialmente translúcida, al igual que la muestra No.2 presenta adelgazamiento en el espesor (0.31-0.35 mm). Es flexible, pero algo quebradiza. Superficie lisa con presencia moderada de burbujas. En general, buen aspecto físico.
No.27	PET:200 + PET-A:200	Rc	Z1:220-Z2:225- Z3:235-Z4:240 En la zona 1 se utilizó el sistema de agua de enfriamiento.	90	Lámina transparente, con espesor uniforme (0.32-0.52 mm). Superficie lisa y brillante muy flexible poco quebradiza. Muy buen aspecto físico.

Muestra	Mezcla [g]	Aditivo	Distribución de temperaturas [°C]	Velocidad del husillo [rpm]	Aspecto físico del laminado
No.28-A	PET:200 + PET-A:200	Rf9	Z1:250-Z2:245-Z3:230-Z4:240 En la zona 1 se utilizó el sistema de agua de enfriamiento	91	Lámina parcialmente translúcida que presenta una gran cantidad de burbujas en prácticamente toda su superficie, excepto al principio. El espesor se adelgaza en donde hay gran cantidad de burbujas, teniéndose un espesor de 0.5-0.6 mm en donde no hay burbujas. El espesor es de 0.27-0.35 mm en donde las hay (que es en la mayor parte de la lámina). La superficie es muy quebradiza debido a la presencia de una gran cantidad de burbujas. No presenta buen aspecto físico.
No.28-B	PET:200 + PET-A:200	Rf9	Z1:240-Z2:230-Z3:240-Z4:235 En la zona 1 se utilizó el sistema de agua de enfriamiento	91	Para esta muestra se modificó el Distribución de temperaturas y con ello hay una mejora en la lámina, ya que el espesor se mantiene uniforme (0.55-0.61 mm). Se logra disminuir la presencia de burbujas en la parte final de la lámina, evitando que no sea tan quebradiza. Superficie translúcida y lisa. Aspecto físico parcialmente bueno.
No.29	PET-A:200 + PET-P:200	Rd	Z1:230-Z2:235-Z3:235-Z4:240 Se utilizó parcialmente el sistema de agua de enfriamiento en la zona 1	90	Lámina opaca y translúcida con espesor uniforme (0.30-0.40 mm). Presenta una superficie lisa y flexible, no es muy quebradiza. Presenta muy buen aspecto físico. Cabe hacer notar que en procesamiento se provocó un incremento en el amperaje (de 2 a 4 amperes) y en la presión (de 5300 a 5400 psig) del equipo. Lo anterior pudo deberse a un incremento en la viscosidad del PET, lo que exigiría una mayor potencia para su desplazamiento en el equipo.

**Tabla 6.7 Resultados obtenidos de las formulaciones de laTabla 6.6 (Segunda parte).**

### **6.2.1 Discusión y análisis de los resultados obtenidos en la última prueba.**

Basándose en la información de la **Tabla 6.7** podemos apreciar que los resultados son favorables, ya que se logró la obtención de láminas con las diversas síntesis del aditivo propuesto y con la aplicación de las diferentes formulaciones propuestas, lo anterior de los datos registrados por el plastómetro (medición del índice de fluidez y de la viscosidad).

La lámina de la formulación No. 24 es de suma importancia para este proyecto, ya que se ha logrado la incorporación de PET-R (Reciclado) en un 50%. Gracias al uso del plastómetro se sabe que la formulación No.24 provocó un incremento en la viscosidad de la mezcla, pasó de 247 Pa.s para el PET-R solo, a 326 Pa.s para la formulación No.24. Más que el aumento en la viscosidad, un resultado muy alentador fue notar que el hilo producido por el plastómetro, para dicha formulación, presentó un aspecto físico favorable para poder ser procesable (incremento en el espesor y aumento en el valor de la viscosidad del hilo; generando un aro con mayor amplitud) que el hilo obtenido sólo por el PET-R. Ver **Fig.6.6**.

La lámina de la formulación No.26 también es relevante, ya que en este caso se logró incorporar al PET-R en una proporción 2:1 (2 partes de PET-R y 1 parte de PET-A). Lo que nos acerca al objetivo de mejorar al PET-R. Aunque la lámina para este caso presentó una disminución en su calidad con respecto a No.24; (es un poco más quebradiza, y con mayor cantidad de burbujas); podría tener aplicación en este rango de calidad. Al igual que en la formulación anterior la presencia del aditivo es la que logra que se pueda procesar el PET-R.

Las láminas obtenidas con otras formulaciones (No.25 y No.27) son de muy buena calidad, pero se trabajaron con PET. Cabe señalar que al utilizar ambos aditivos en PET virgen, éstos provocaron un incremento en la viscosidad y procesamiento (disminución en el índice de fluidez) del mismo; concordando con los datos obtenidos por el plastómetro anteriormente.

Las láminas obtenidas con las formulaciones (No.28-A y No.28-B) presentaron una gran cantidad de burbujas, aún en PET; esto sugiere que el aditivo empleado no está realizando correctamente su función; como arrojaron los datos del plastómetro este aditivo no provocó un incremento en la viscosidad del PET; y sí provocó degradación en el mismo.

La lámina obtenida con la formulación No.29 presentó buen procesamiento, aún cuando se aplicó en PET-P (Preforma), que en cierta manera también es un PET de reciclado. Basados en los datos del plastómetro este aditivo también provocó un incremento en la viscosidad, con ello se obtuvo una lámina de buena calidad.

Las imágenes de todas las láminas obtenidas en esta prueba se muestran en la **Fig.6.8**.



**Fig.6.8 Láminas obtenidas aplicando las diversas síntesis del aditivo desarrollado en este proyecto.**

En este punto es relevante el indicar que es necesario el realizar las pruebas mecánicas a las láminas obtenidas hasta ahora para con ello generar la información que permita proseguir en el perfeccionamiento del aditivo sintetizado o descartarlo para su aplicación en lo concerniente al PET reciclado.

Es importante señalar que se pueden proponer aplicaciones aparte de los diversos resultados obtenidos hasta el momento, requiriéndose para ello, seguir trabajando en el laboratorio de síntesis junto con la participación de la industria.

# CONCLUSIONES.

Con base en los resultados obtenidos en cada una de las etapas se puede concluir lo siguiente:

- 1) Se lograron obtener por diversas síntesis, a partir de MAH, compuestos que pueden servir como aditivos extensores de cadena. Estas síntesis corresponden a la obtención de homopolímeros tanto en disolución como en estado fundido y copolímeros de MAH y estireno con distinta proporción de monómeros.
- 2) Es relevante indicar que se encontró que la pureza del iniciador (PBO) juega un papel determinante para la obtención de los polímeros. La pureza de los reactivos y disolventes no afectó el comportamiento del extensor en el proceso de extrusión y tampoco en la determinación del índice de fluidez. Al poder usar materia prima grado industrial (sin purificación adicional) la producción del aditivo podría ser económica (menos pasos- menos gastos).
- 3) Se obtuvieron rendimientos mayores al 50% en cada una de las síntesis realizadas. Por lo cual, en el aspecto económico, el proyecto puede ser viable para su aplicación industrial.
- 4) Con base en la caracterización, se constató que se lograron obtener los compuestos deseados. Para el PMAH, los resultados de  $^1\text{H-RMN}$  muestran la presencia del grupo metino (que es el grupo primordial en la cadena principal del homopolímero) entre 3 y 4.5 ppm. Para los copolímeros los metinos se encuentran entre 1 y 4 ppm (proveniendo de los grupos metino del estireno y del MAH). Cabe señalar que la presencia del grupo ácido carboxílico siempre apareció, registrándose en proporciones menores que el grupo metino (obtenido por análisis de la integración de los protones en  $^1\text{H-RMN}$ ).
- 5) Se sintetizaron homopolímeros con pesos moleculares entre 1050 y 2000 g/mol en estado fundido y entre 466 y 723 g/mol en disolución. Para los copolímeros se obtuvieron pesos moleculares entre 7622 y 19475 g/mol.
- 6) Con la espectroscopía infrarroja se obtuvieron las señales correspondientes a los grupos esperados para PMAH: grupo anhídrido (carbonilo, C-O), metino (C-H en la cadena principal) y ácido carboxílico (producto lateral, OH-, CO).
- 7) El análisis TGA, mostró que el compuesto que presentó mejor estabilidad térmica fue el copolímero, con sólo el 7% de pérdida de material a  $300^\circ\text{C}$ . Todos los demás conservaron al menos el 80% a las temperaturas de proceso ( $240-260^\circ\text{C}$ ).
- 8) En la etapa de extrusión se logró incrementar la viscosidad en PET virgen (75%), la viscosidad y procesamiento en PETR combinado con PET virgen (32%).
- 9) Se generó un producto terminado, que en este caso fue una lámina con una tercera parte de PET virgen y 2 terceras partes de PETR con la aplicación del mejor de los aditivos sintetizados en el laboratorio.
- 10) Se logró comprobar lo establecido en la hipótesis, concerniente al incremento en la viscosidad debido a la extensión de cadena originada por la reacción entre el aditivo y el PET. La concentración óptima de aditivo o extensor fue de 2pcr con respecto a la cantidad de PET a procesar.

## *Comentario final.*

Con la información generada hasta el momento y tomándola como una primera aproximación en la solución del problema planteado, se puede proponer para un proyecto posterior lo siguiente:

Planteamiento de diferentes rutas de síntesis para la obtención de nuevos aditivos con el objetivo de incrementar el peso molecular del PET de reciclado.

Medición de las pruebas mecánicas de las láminas obtenidas con PET reciclado para obtener información acerca del desempeño de los aditivos sintetizados y con ello valorar la factibilidad de su aplicación a nivel industrial.

Estudio formal de la viscosidad del PET afectado con los aditivos.

Mejorar el aditivo para la propuesta de una patente y contribuir al desarrollo tecnológico.

Generación de productos para una aplicación específica.

# REFERENCIAS.

1 Propiedades del anhídrido maleico:

<http://www.dadma.gov.co/paginas/guias%20ambientales/documentos/Guia6.pdf> octubre 2010.

2 A.F. Nikolaev, L.P. Mosyagina, et al. **Structure and Polymerization of Maleic Anhydride**. Russian Journal of Applied Chemistry: Macromolecular Chemistry Vol.71 No.2: 321-324 (1998).

3 A.I Heinz, G. Christian. **Aqueous composition of polymaleic acid, surfactants and complexing agents, and its preparation and use as an assistant in the pretreatment of cellulose-containing fibre materials**. Patente # 4539353 USA (1985). Ciba-Geigy Corporation. (N.Y.).

4 W. Ma, L. Lu , et al. **Catalytic Polimerization of Maleic Anhydride**. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 88, pp. 2868-2874 (2003).

5 W. C. Kim, D. C. Lee. **Synthesis of Poly (Maleic Anhydride) and its Conformation in DMF**. Polymer Engineering and Science. Vol.35, No.20: 1600-1604. (1995).

6 A. Merijan, Rahway. **Homopolymerization of maleic anhydride**. Patente # 3,385,834 USA (1968). General Aniline and Film Corporation(N.Y.).

7 R.T. Morrison, R.N. Boyd. **Química Orgánica**. Ed. Pearson Addison Wesley. México, pp. 1211-38. (1998).

8 P. Yurkanis. **Química Orgánica**. Ed. Pearson Addison Wesley. México, pp. 1233-44 (2008).

9 R. B. Seymour, **Polymer Chemistry** Edit Marcel Decker Inc. USA 1992. Bañales Robles Enrique. **Reacción en Masa del Anhídrido Maleico**. Tesis de licenciatura. Facultad de química, UNAM, pp.15-18 (2008).

10 Fundamentos de polímeros <http://www.saber.ula.ve/bitstream/123456789/16700/1/polimeros.pdf> . López Carrasquero Francisco. VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química. Octubre 2010.

11 F. Martínez, et al G. Neculqueo, . **Monoesterification of styrene-maleic anhydride copolymers with aliphatic alcohols**. Boletín de la Sociedad Chilena de Química.; Vol.46, No.2. (2001).

12 G. Atici, A. Akar, R. Rahimian. **Modification of Poly(maleic anhydride-co-styrene) with Hidroxyl Containing Compounds**. Turk. J. Chem. Vol.25, 259-266 (2001).

13 Zarco Edith. **Nanocompuestos Poliméricos Aplicados a Válvulas Cardíacas**. Tesis de licenciatura. Universidad La Salle, pp. 32-36 (2004).

14 Delgadillo Eladio **Desarrollo de materiales a base de politereftalato de etileno-cargas-extendedor de cadena para la producción de perfiles extrudidos**. Tesis de licenciatura. Facultad de química, UNAM, pp40-44 (2008).

15 Diplomado en Plásticos. **Módulo 5 BASES DE LA EXTRUSIÓN**, Edit. Centro Empresarial del Plástico 2005.

16 Laredo Orlando. **Materiales Compuestos de Poliestirenos Funcionalizados-Arcilla: Obtención y Caracterización**. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. UNAM. (2005), pp 49-53

---

17 Propiedades y características del PET:

[http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/pet/propiedades\\_y\\_caracteristicas.htm](http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/pet/propiedades_y_caracteristicas.htm),

Reciclado: <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/pet/reciclado.htm>

18 R. Bacskai. **Structure of Poly(Maleic Anhydride)**. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. (1976) Vol.14, 1797-1807.

19 N.G. Gaylord **Poly(maleic anhydride)** J.Macromol.Sci.-Revs.Macromol.Chem.; C13(2),235-261 (1975)

20 <http://www.quimicaorganica.org/anhidridos-teoria/reaccion-anhidridos-con-alcoholes.html>

21 H. G.O Becker et al. **ORGANIKUM.Organisch-chemisches Grundpraktikum**. 16ª ed. Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlín 1986

22 G. Ch. Chitanu, G. G. Bumbu, et al **Analysis and Characterization of Maleic Anhydride Copolymers. II. Some Aspects of Thermo-oxidative Decomposition**. Int. J. Polym. Anal. Charact. Vol.4, pp. 479-500 (1998).