

43



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

EXTRUSION REACTIVA

**TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A:
FLORENCIA CHAVARRIA SIERRA**



MEXICO, D. F.

295061



2001

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



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).

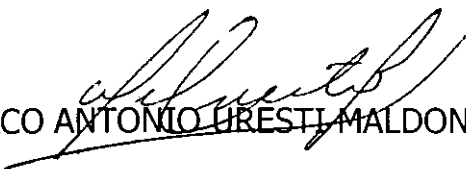
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado:

Presidente	MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
Vocal	CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS
Secretario	RAFAEL HERRERA NÁJERA
1er Suplente	JOSÉ ALFREDO TENORIO LÓPEZ
2do Suplente	EDUARDO VIVALDO LIMA

Laboratorio de Polímeros, D-324.

Facultad de Química


MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO


FLORENCIA CHAVARRÍA SIERRA

Esta tesis va dedicada,

- A mis papás, por toda su ayuda y su apoyo; por haberme querido, consentido y dado todo lo que he necesitado; y lo más importante, por creer en mí y respetar mis decisiones.
- A Ian, por su fe, su apoyo incondicional, su paciencia y sobre todo por haber hecho estos últimos años los más felices de mi vida. También por enseñarme a identificar las cosas importantes y las cosas por las que realmente hay que preocuparse en la vida.
- Y a todas aquellas personas a las que este trabajo pueda ser de alguna ayuda.



Quiero dar las gracias,

- A José Luis y a mi mamá, por tomarse el tiempo de leer esta tesis, por tener la paciencia para hacer correcciones y por sus muchos y valiosos comentarios y sugerencias.
- A mi jurado, Marco Uresti, Carlos Guzmán y Rafael Herrera por sus acertadas observaciones y por toda la ayuda que me dieron para poder terminar a tiempo.
- A mis papás, a mi hermana, a mi familia y a la familia Wilson, por todo su apoyo a lo largo de toda esta tesis.
- Y finalmente, a mis amigos y profesores de la facultad y a mis amigos de Procter, por haberme dado herramientas muy valiosas para las siguientes etapas de mi vida y, en general, por haber hecho de mi carrera una experiencia inolvidable.

EXTRUSIÓN REACTIVA

INTRODUCCIÓN	1
---------------------------	---

Capítulo 1: ANTECEDENTES	4
---------------------------------------	---

1.1 REACTORES DE POLIMERIZACIÓN	5
--	---

1.1.1. Tipos de Polimerización	6
---	---

1.1.1.1. HOMOPOLIMERIZACIÓN.....	6
----------------------------------	---

1.1.1.2. COPOLIMERIZACIÓN.....	8
--------------------------------	---

1.1.2. Procesos de Polimerización	9
--	---

1.1.2.1. POLIMERIZACIÓN EN MASA.....	9
--------------------------------------	---

1.1.2.2. POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN.....	11
--	----

1.1.2.3. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.....	12
--	----

1.1.2.4. POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN.....	13
--	----

1.1.3. Tipos de Reactores	15
--	----

1.1.3.1. REACTORES DISCONTINUOS.....	15
--------------------------------------	----

1.1.3.1.1. Reactores Semicontinuos.....	17
---	----

1.1.3.2. REACTORES CONTINUOS.....	18
-----------------------------------	----

1.1.3.2.1. Reactores Tubulares.....	19
-------------------------------------	----

1.1.3.2.2. Reactores de Tanque Agitado.....	22
---	----

1.1.3.3. REACTORES DE POLIMERIZACIÓN.....	23
---	----

1.1.3.3.1. Reactores Homogéneos.....	24
--------------------------------------	----

1.1.3.3.2. Reactores Heterogéneos.....	25
--	----

1.2. EXTRUSIÓN	27
-----------------------------	----

1.2.1. Tipos de Extrusores	28
---	----

1.2.1.1. FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE UN EXTRUSOR.....	29
--	----

1.2.1.2. EXTRUSORES DE MONOHUSILLO.....	35
---	----

1.2.1.3. EXTRUSORES DE DOBLE HUSILLO.....	37
---	----

1.2.2. Ventajas y Desventajas de la Extrusión	40
--	----

Capítulo 2: ASPECTOS HISTÓRICOS Y CONCEPTOS BÁSICOS DE LA EXTRUSIÓN REACTIVA	42
---	----

2.1. ASPECTOS HISTÓRICOS	42
---------------------------------------	----

2.2. CONCEPTOS BÁSICOS	44
-------------------------------------	----

Capítulo 3: TIPOS DE REACCIONES QUÍMICAS QUE SE LLEVAN A CABO EN EXTRUSORES.....	45
3.1. POLIMERIZACIÓN EN MASA.....	46
3.2. REACCIONES DE INJERTO.....	50
3.3. FORMACIÓN DE COPOLÍMEROS A PARTIR DE POLÍMEROS.....	55
3.3.1. Compatibilización de Mezclas Poliméricas Inmiscibles....	60
3.3.1.1. MEZCLAS DE POLÍMEROS.....	62
3.3.1.2. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA.....	64
3.3.1.3. TERMODINÁMICA DE LAS MEZCLAS POLIMÉRICAS.....	66
3.3.1.4. AGENTES COMPATIBILIZANTES.....	67
3.3.1.5. POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS.....	69
3.4. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO Y ENTRECRUZAMIENTO.....	69
3.5. DEGRADACIÓN CONTROLADA.....	72
3.6. FUNCIONALIZACIÓN DE POLÍMEROS Y MODIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES.....	73

Capítulo 4: PARÁMETROS DE DISEÑO PARA UN EXTRUSOR DE EXTRUSIÓN REACTIVA.....	76
4.1. EL EXTRUSOR COMO UN REACTOR DE POLIMERIZACIÓN.....	76
4.1.1. Conocer los Requerimientos de la Reacción.....	81
4.1.2. Consideraciones de Proceso.....	82
4.1.2.1. TIEMPO DE RESIDENCIA.....	83
4.1.2.2. REQUERIMIENTOS ENERGÉTICOS.....	85
4.1.2.2.1. Transferencia de Calor.....	86
4.1.3. Equipos de Extrusión Reactiva.....	88
4.1.3.1. EXTRUSORES DE MONOHUSILLO.....	89
4.1.3.2. EXTRUSORES DE DOBLE HUSILLO.....	90
4.2. VENTAJAS Y DESVENTAJAS.....	93

Capítulo 5: ALGUNOS TRABAJOS REPORTADOS SOBRE EXTRUSIÓN REACTIVA.....	97
5.1. IMPORTANCIA DE LAS MEZCLAS POLIMÉRICAS.....	97
5.2. TRABAJOS PUBLICADOS.....	98

CONCLUSIONES.....	108
--------------------------	------------

GLOSARIO.....	113
----------------------	------------

BIBLIOGRAFÍA.....	114
--------------------------	------------

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, se producen aproximadamente 100 mil millones de kilos de materiales poliméricos sintéticos por año, alrededor del mundo.¹ Esto se realiza a través de numerosos mecanismos químicos y en una amplia variedad de reactores. Por lo anterior, la optimización del proceso de polimerización trae grandes beneficios en todos los aspectos.

La búsqueda por nuevos tipos de reactores de polimerización no ha cesado. Se busca diseñar un reactor polimérico en el que se minimicen los tiempos de reacción, se maximice la conversión y se tenga el mayor control posible sobre las condiciones de reacción.

Uno de los mayores problemas que se tiene en el diseño de reactores de polimerización, es la posibilidad de manejar diferencias muy grandes de viscosidad. Como ya se sabe, en el transcurso de una reacción de polimerización, la viscosidad del sistema va aumentando debido a la formación del polímero. Por lo anterior, se han desarrollado procesos en los cuales las reacciones de polimerización se llevan a cabo en sistemas diluidos para evitar este problema; ejemplos de estos pueden ser las polimerizaciones en suspensión y en emulsión.

¹ <http://cdf.gatech.edu/research/polymerization.reaction.html>

Los extrusores son equipos que realizan muchas de las funciones que debe realizar un reactor polimérico. Tales funciones son el bombeado, mezclado, formación de compuestos, eliminación de gases y productos secundarios, etc. Sin olvidar que son los únicos equipos capaces de manejar materiales con muy altas viscosidades.²

Con el amplio desarrollo de la tecnología de la extrusión, se ha visto que extender la aplicación de los extrusores hacia el área de los reactores poliméricos puede tener grandes ventajas económicas, de proceso, energéticas y hasta ecológicas.³

Con base en lo anterior, el objetivo de esta tesis es realizar un análisis bibliográfico sobre los aspectos históricos y teóricos de la extrusión reactiva y de los últimos trabajos que se han publicado sobre este tema.

Esta tesis consta de cinco capítulos, en el primer capítulo se tratan los temas más relacionados con la extrusión reactiva, que son los reactores de polimerización y la extrusión. En el primero, se describen los diferentes tipos de reactores poliméricos que existen actualmente, su funcionamiento básico, sus principales usos y se mencionan algunas ventajas y desventajas que presentan. En el segundo se presentan los fundamentos del proceso de extrusión; se

² Xanthos, M. (ed.). REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers, New York. 1992, pp. 1-2.

³ Ibid

describen los principales tipos de extrusores, su funcionamiento, sus partes, sus diferentes aplicaciones y sus ventajas al igual que sus limitaciones.

El segundo capítulo se abarcan los aspectos históricos y los conceptos básicos de la extrusión reactiva como preámbulo para los siguientes capítulos.

En el tercer capítulo, se describen los diferentes tipos de reacciones químicas que se pueden llevar a cabo en los extrusores y se hace énfasis en la compatibilización de mezclas poliméricas.

En el cuarto, se citan las variables más importantes para el diseño de extrusores para extrusión reactiva, se describen las características principales de estos extrusores y se exponen las ventajas y desventajas que presenta este proceso.

En el quinto capítulo, se mencionan los últimos trabajos reportados sobre extrusión reactiva basándose en la compatibilización de mezclas poliméricas principalmente de poliolefinas como el PET, PP, y EPDM.

Finalmente, en la conclusión de este trabajo se expone el gran potencial de la extrusión reactiva y las ventajas que presenta este proceso sobre los reactores de polimerización convencionales en determinados tipos de polimerización.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

Antes de tratar el tema de la extrusión reactiva, es necesario estar familiarizado con algunos temas relacionados para poder comprender las bases, los conceptos y las características de la extrusión reactiva. En esta tesis, se considera fundamental para cumplir este propósito el análisis de los reactores poliméricos y de la extrusión; ya que la extrusión reactiva es, como se verá en capítulos posteriores, el proceso en el cual se utiliza un extrusor como reactor de polimerización.¹

Con respecto a los reactores de polimerización, se presenta una breve introducción acerca de la importancia que tiene el diseño del reactor en un proceso de polimerización y se describen los tipos de reacciones poliméricas y los tipos de reactores más comunes. Con base en lo anterior, se tratan los tipos y las características más importantes de los reactores de polimerización y sus principales aplicaciones. En el tema de extrusión, se tratan básicamente los extrusores de mono y doble husillo, su funcionamiento básico y las ventajas y desventajas que presenta este proceso.

¹ Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 169.

1.1. REACTORES DE POLIMERIZACIÓN

El diseño del reactor es el problema central en la formulación de un proceso de polimerización. Es allí donde el monómero se transforma en polímero y donde, a grandes rasgos, se determinan las propiedades que hacen del polímero un producto del mercado.

Algunos factores que tienen efectos significativos en el producto final pueden ser las consideraciones cinéticas y el calor de reacción, debido a que todas las reacciones poliméricas son exotérmicas.² El tipo de mezclado también influye en el producto final, no sólo por las heterogeneidades debidas a los gradientes de concentración, sino también por la influencia que tiene el mezclado en la transferencia de calor dentro del reactor.

Es muy difícil profundizar sobre este tema debido al gran número de reactores poliméricos especializados que están en uso comercial actualmente, y a la gran dificultad que presenta el análisis de sus ecuaciones cinéticas.³ Por lo anterior, en esta sección sólo se tratan los tipos de reactores "clásicos", que son los reactores discontinuos (batch) y los reactores continuos, en los que se incluyen los de tanque agitado y los reactores tubulares.

² Lapidus L., Amundson NR. (Ed.). CHEMICAL REACTOR THEORY, A Review. Editorial Prentice Hall, USA, 1977. p. 544.

³ Throne, James L. PLASTICS PROCESS ENGINEERING: Polymerization Reactor Design and Control. Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 1979. pp. 98-199.

1.1.1. Tipos de Polimerización

Los tipos de polimerización se han clasificado tomando en cuenta el número de monómeros que participan en la reacción. Existen básicamente dos tipos de polimerización de acuerdo con esta clasificación, la homopolimerización y la copolimerización.

1.1.1.1. HOMOPOLIMERIZACIÓN

Cuando participa un solo tipo de monómero en la reacción de polimerización, las reacciones se denominan homopoliméricas. Este tipo de reacciones tienen varios mecanismos de reacción que se pueden clasificar en mecanismos por etapas y mecanismos por adición.

En el primero, el polímero se va constituyendo gradualmente al ir reaccionando las especies que se encuentran en la mezcla. El mecanismo de las reacciones por etapas es el siguiente:

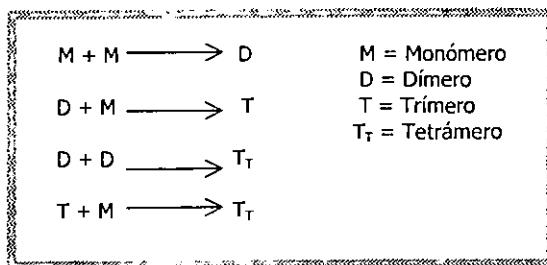


Figura 1.

Como se puede ver en la figura, cualquier especie puede reaccionar con otra sin importar su tipo. Aquí, el peso molecular va aumentando de manera exponencial con respecto a la conversión, por lo que se necesitan conversiones muy altas para poder tener productos con pesos moleculares importantes. La

mayoría de los polímeros producidos que siguen este mecanismo son polímeros de condensación.

El segundo tipo de mecanismo es por adición. Este mecanismo está basado en la introducción de un radical libre o alguna sustancia iónica que actúa como iniciador, originando centros activos en las moléculas de monómero. Aquí, el polímero se forma por una reacción en cadena a partir de ese centro activo. El mecanismo de reacción consta de tres pasos, iniciación, propagación y terminación; como se muestra en la siguiente figura:

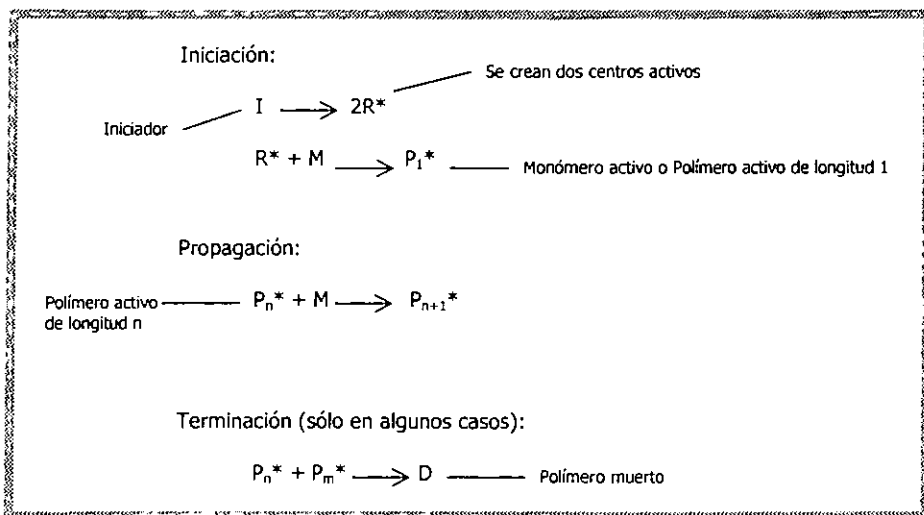


Figura 2.

En este tipo de mecanismo, el peso molecular del polímero es alto desde el principio de la reacción y permanece casi constante durante toda la reacción debido a que las cadenas poliméricas siguen reaccionando.

Existen básicamente tres tipos de mecanismos por adición, adición catiónica, aniónica y por radicales libres. Una característica importante de la polimerización

aniónica es no tener reacciones de terminación, sino que todo el tiempo se tienen cadenas vivas o activas.

De las diferentes polimerizaciones por adición, el mecanismo por radicales libres es al que más aplicaciones industriales se le han encontrado, debido a que es el mecanismo por el cual se puede polimerizar un mayor número de monómeros. Es un hecho que, actualmente, una parte significativa de los polímeros producidos industrialmente hacen por este mecanismo.⁴

1.1.1.2. COPOLIMERIZACIÓN

Cuando más de un monómero participa en la polimerización, la reacción se llama copolimerización, debido a que se forman copolímeros. Aunque la mayoría de las reacciones de copolimerización se realizan con sólo dos monómeros, existen reacciones que se llevan a cabo industrialmente que involucran tres o más. Los copolímeros tienen una gama más amplia de propiedades que las que tienen los homopolímeros y por lo tanto son más adecuados para aplicaciones específicas. Sin embargo, debe existir una buena comprensión de la cinética y los mecanismos de reacción y de su influencia en las condiciones de reacción, en el peso molecular, la composición y en las distribuciones de secuencia de cadena, para poder diseñar un reactor de copolimerización adecuadamente.⁵

⁴ Lapidus L., Amundson NR. (Ed.). CHEMICAL REACTOR THEORY, A Review. Editorial Prentice Hall, USA, 1977. p. 554.

⁵ Ibid, p. 557.

Las reacciones de copolimerización también siguen los mecanismos (por etapas y de adición) explicados en la sección anterior. Sin embargo, como se involucra más de un monómero, éstos son mucho más complejos y su dificultad aumenta con el número de monómeros involucrados en la reacción.

1.1.2. Procesos de Polimerización

Existen básicamente cuatro procesos de polimerización, la polimerización en masa, en solución, en emulsión y en suspensión. A continuación se describirán brevemente cada uno de estos procesos.

1.1.2.1. POLIMERIZACIÓN EN MASA

La polimerización en masa se define como la formación de polímeros a partir de monómeros puros y sin disolver. Cantidades incidentales de solventes y pequeñas cantidades de catalizadores, promotores y/o agentes de transferencia de cadena pueden estar también presentes.⁶

Una característica de la polimerización en masa es la alta viscosidad de la mezcla reactiva, que resulta de la presencia de polímero disuelto en la fase continua de monómero. Cuando existen concentraciones muy altas de polímero, la viscosidad puede aumentar en magnitudes del orden de 10^4 o mayores, en comparación con la viscosidad del monómero puro.

⁶ Nauman, E. Bruce. "Bulk Polymerization". Rensselaer Polytechnic Institute, de la *encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 2, p. 500.

Las altas viscosidades producen flujos laminares en los reactores, produciendo limitaciones en la transferencia de masa y de energía. Las limitaciones en transferencia de masa dan lugar a efectos de segregación en reactores continuos afectando el peso molecular y las distribuciones de composición de copolímeros. Las limitaciones en transferencia de energía dan lugar a grandes incrementos de la temperatura los cuales son difíciles de controlar.

Las polimerizaciones en masa generalmente se llevan a cabo por radicales libres, aunque algunos procesos comerciales importantes se realizan por etapas para producir polímeros de condensación.

Los polímeros de condensación son polímeros en los que la composición de la unidad estructural es ligeramente diferente a la estructura de los monómeros. Se producen por medio de la condensación de dos diferentes monómeros para producir un polímero de alto peso molecular y un producto secundario de bajo peso molecular, que generalmente es agua o algún alcohol. Para asegurar una buena conversión a producto, el equilibrio de la reacción tiene que ser desplazado hacia los productos y esto generalmente se logra removiendo el producto secundario. En este tipo de reacciones, también es necesario tener una estequiometría precisa ya que los polímeros se forman a partir de cantidades específicas de los dos monómeros.

El proceso de polimerización en masa puede ser homogéneo o heterogéneo, dependiendo si el polímero es soluble o insoluble en el monómero. En la reacción heterogénea de polimerización en masa, el polímero se va precipitando mientras se va formando. Un ejemplo de este tipo de polimerizaciones, es la polimerización en masa del cloruro de vinilo. La reacción de polimerización empieza en la fase homogénea del monómero cuando se descompone el iniciador, que por lo general es de radicales libres. Antes del 1% de conversión, el polímero formado empieza a precipitar. Durante la precipitación, las partículas de polímero empiezan a unirse y crecen un poco más. Cuando la conversión es aproximadamente del 50 al 70%, la fase líquida desaparece por completo dejando una especie de polvo que parece seco pero contiene una gran cantidad de monómero en los poros. La última parte de la polimerización tiene lugar en los poros del polímero, consumiendo el monómero restante y reduciendo la porosidad del producto final.⁷

1.1.2.2. POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN

En la polimerización en solución, el monómero se disuelve en un solvente no reactivo, como medio de reacción, que contiene algún tipo de catalizador. En este tipo de proceso, el calor de reacción es absorbido por el solvente, reduciendo la viscosidad del producto final y rapidez de reacción, haciendo el proceso más controlable.

⁷ Lapidus L., Amundson NR. (Ed.). CHEMICAL REACTOR THEORY, A Review. Editorial Prentice Hall, USA, 1977. p. 573.

Este proceso también puede ser homogéneo o heterogéneo ya que el polímero formado, puede o no ser soluble en el solvente. Cuando es soluble, el producto final tiene que ser separado para obtener el polímero puro. Cuando es insoluble, el polímero que se va formando se va dispersando en el solvente.

1.1.2.3. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Este proceso es un proceso heterogéneo en el cual la reacción de polimerización se lleva a cabo, como su nombre lo indica, en una emulsión.

Un proceso común de polimerización en emulsión contiene aproximadamente 100 partes de agua, 50 partes de monómero, dos partes de emulsificante por cada décima parte de iniciador. También puede tener pequeñas cantidades de agentes de transferencia de cadena u otros aditivos.⁸

Al principio de la reacción se tienen micelas de monómero y moléculas de iniciador suspendidas en el solvente. El iniciador se descompone y penetra dentro de las micelas para activar los monómeros e iniciar la polimerización. Después, las micelas activas van absorbiendo monómero y emulsificante, para seguir reaccionando y para mantenerse suspendidas, respectivamente. La formación de micelas activas termina cuando todo el monómero y el emulsificante se consumen. Finalmente, después de la iniciación, las cadenas de polímero siguen creciendo dentro de las micelas hasta que otro radical libre penetre para terminar la reacción.

⁸ Lapidus L., Amundson NR. (Ed.). CHEMICAL REACTOR THEORY, A Review. Editorial Prentice Hall, USA, 1977. p.570.

Este tipo de polimerización tiene la ventaja de producir una alta rapidez de reacción, un mejor control de la temperatura y pesos moleculares comparables con procesos homogéneos en solución o en masa.⁹

1.1.2.4. POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

La polimerización en suspensión también es un proceso heterogéneo, y difiere de la polimerización en emulsión de varias maneras. El monómero inmiscible se introduce en una solución acuosa y se dispersa por agitación. Estas gotas se mantienen dispersas por medio de la adición de un agente de suspensión (como almidón, talcos, etc.) que cubren la superficie de las gotas de monómero. Estas gotas estabilizadas de monómero son más grandes que las micelas de monómero y de polímero que se tienen en la polimerización en emulsión.¹⁰

La polimerización comienza normalmente por la acción de un iniciador, soluble en el monómero, dentro de las gotas de monómero. Las reacciones se llevan a cabo como pequeñas polimerizaciones en masa dentro de las gotas suspendidas de monómero, que actúan como pequeños reactores discontinuos segregados. Si el agente de suspensión es efectivo, la distribución del tamaño de partícula permanece casi constante a lo largo de toda la reacción.¹¹

⁹ Lapidus L., Amundson NR. (Ed.). CHEMICAL REACTOR THEORY, A Review. Editorial Prentice Hall, USA, 1977. p. 569.

¹⁰ Ibid, p. 572.

¹¹ Ibid.

Los modelamientos matemáticos de las polimerizaciones en suspensión son mucho más sencillos que los de las polimerizaciones en emulsión. Si se tiene un buen agente de suspensión, no hay coalescencia de partículas ni rompimientos durante la polimerización. De esta manera, se tiene una cinética estándar de polimerización en masa que, para predecir el desempeño del reactor, se puede combinar con la distribución del tamaño de partícula y, si el reactor es continuo, con la distribución del tiempo de residencia.

El polímero producido por polimerización en suspensión tiene un tamaño de partícula promedio más grande que aquellos producidos en emulsión. También existe un buen control de la temperatura ya que las viscosidades del polímero son bajas por estar en solución. Debido a que la cinética de la polimerización en suspensión es básicamente de polimerización en masa, la rapidez de reacción es mucho menor que aquella en las polimerizaciones en emulsión y también se requiere de mayores tiempos de reacción.

Con respecto a las ventajas y desventajas de los procesos heterogéneos, se puede decir que la rapidez de reacción en la polimerización en emulsión es mucho mayor que aquellas en suspensión o en masa. La polimerización en masa tiene la gran ventaja de que el polímero obtenido tiene una alta pureza, sin emulsificantes, agentes de suspensión ni agua, que tendrían que ser eliminados al final del proceso. Para copolimerizaciones, la polimerización en emulsión permite la modificación de las relaciones de reactividad para que se puedan formar los

copolímeros; esto no es posible ni en polimerizaciones en suspensión ni en masa.¹²

1.1.3. Tipos de Reactores

Como se mencionó anteriormente, por lo general los reactores se clasifican en reactores discontinuos y reactores continuos. Los reactores discontinuos se utilizan principalmente para producciones pequeñas o especiales; mientras que los reactores continuos se utilizan para producciones grandes o para producir polímeros que se utilizan como materia prima para ciertos productos.

1.1.3.1. REACTORES DISCONTINUOS

El reactor discontinuo es aquel en el que la producción se realiza por lotes o por tandas. Se adicionan los reactivos y todos los productos de alimentación al principio del lote y se dejan reaccionar por un tiempo determinado.

La selectividad y el rendimiento que se obtienen con los reactores discontinuos son mayores que las obtenidas con reactores continuos debido a que su tiempo de reacción es uniforme. Estas ventajas están presentes cuando productos no deseados inhiben la reacción o cuando el producto es reactivo o inestable. Cuando se diseña un reactor, el conocimiento de los efectos de las

¹² Lapidus L., Amundson NR. (Ed.). CHEMICAL REACTOR THEORY, A Review. Editorial Prentice Hall, USA, 1977. p. 573.

características del flujo interno es esencial, para poder predecir el desempeño de este equipo.

Una desventaja de estos reactores es que no pueden manejar concentraciones altas de polímero, ya que la viscosidad es demasiado grande. La viscosidad creciente del lote y la forma y la rapidez de remoción de calor, afectan gravemente el peso molecular y la calidad del producto final. Las fuerzas inducidas por la agitación controlan la distribución del tamaño de partícula del polímero.¹³

Generalmente, el reactor se descarga a una conversión baja en la que la viscosidad no es tan alta. Aquí, el monómero restante puede ser removido y recirculado, o se puede terminar la polimerización en etapas posteriores del proceso, como en los moldes de inyección en el proceso llamado 'cast' o 'casting'.

Los reactores discontinuos pueden ser utilizados en cualquier tipo de proceso de polimerización es decir, se pueden utilizar para polimerizaciones en masa, en solución, en emulsión y en suspensión.

En la práctica comercial se pretende utilizar reactores continuos, en lugar de discontinuos, ya que la inversión total y los costos de operación son menores. Sin embargo, los reactores discontinuos se siguen utilizando en la industria porque, como se mencionó anteriormente, son ideales para producciones a pequeña escala

¹³ Nauman, E. Bruce. "Bulk Polymerization". Rensselaer Polytechnic Institute, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 2, p. 507.

de materiales de alto costo, particularmente si se requiere de operaciones secuenciales (semi-lotes) con condiciones especiales de proceso para obtener el producto final. Los reactores discontinuos también son empleados cuando se producen diferentes materiales en un mismo equipo o cuando es difícil obtener un flujo continuo, como cuando se utilizan materiales de alta viscosidad.¹⁴

Los reactores discontinuos se utilizan para producir resinas plásticas como poliésteres, resinas fenólicas y acrílicos, debido a que la viscosidad de éstas no es tan grande.

Debido a que no existe un estado de equilibrio en un reactor discontinuo, los problemas de optimización para este tipo de reactores consisten en determinar las condiciones de operación del reactor que maximicen la conversión de monómero al polímero deseado, al menor costo posible.

1.1.3.1.1. Reactores Semicontinuos

Los reactores semicontinuos se caracterizan por la continua adición o remoción de uno o más componentes. Un ejemplo de lo anterior podría ser la adición gradual de cloro a un tanque agitado que contiene benceno y catalizadores; aquí se producen mayores cantidades de diclorobenceno y triclorobenceno que las que se producirían en un reactor discontinuo normal. De

¹⁴ Tarmy, Barry L. "Reactor Technology". Exxon Research and Engineering Company, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 192.

igual manera, las descomposiciones térmicas de líquidos orgánicos se incrementan por la remoción continua de productos gaseosos.¹⁵

En este tipo de reactores, se pueden mantener presiones constantes y eliminar productos secundarios no deseados. Además de lograr mejores selectividades y rendimientos, la adición y eliminación gradual de productos ayuda a controlar mejor la temperatura.

1.1.3.2. REACTORES CONTINUOS

Existen dos tipos de reactores continuos, los de tanque agitado y los tubulares. Sus características respectivas se pueden resumir en la siguiente figura.

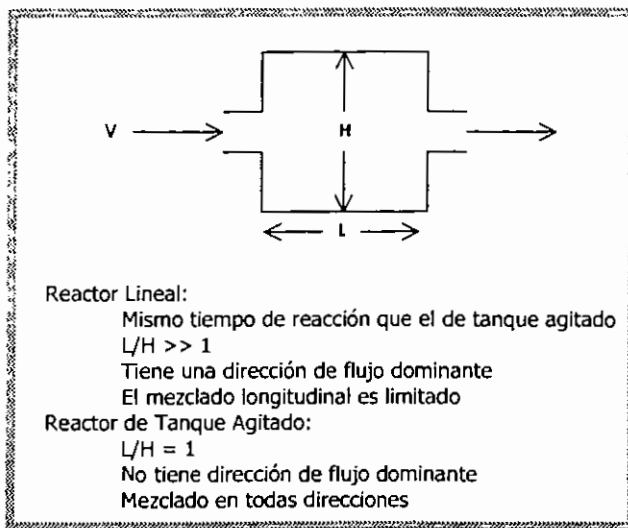


Figura 3.¹⁶

¹⁵ Tarmy, Barry L. "Reactor Technology". Exxon Research and Engineering Company, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p.193.

¹⁶ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York, 1992. p.228.

Sus patrones de mezclado se pueden ilustrar en la siguiente figura.

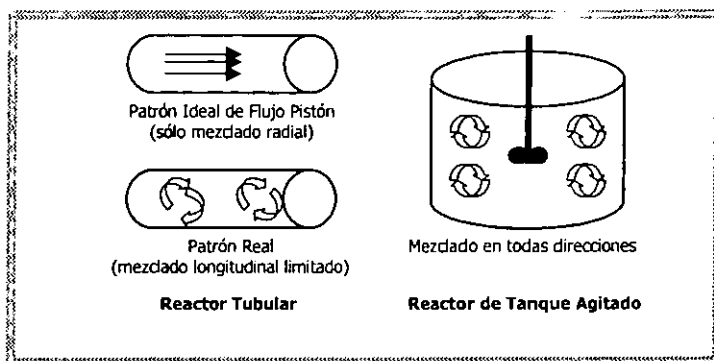


Figura 4.

1.1.3.2.1. Reactores Tubulares

El reactor tubular se llama así porque tiene una relación L/H muy grande, es decir, una dimensión longitudinal muy grande en comparación a la transversal. Esto provoca que el fluido que reacciona tenga una dirección predominante de flujo. Esta característica limita el mezclado longitudinal y hace que el mezclado, de materiales con diferentes tiempos de residencia dentro del reactor, sea muy difícil.

Este reactor es un recipiente tubular, a través del cual se hace fluir la mezcla reactiva. El flujo es continuo y generalmente estable. Su configuración permite que las variables de proceso se den en función de la posición longitudinal dentro del reactor, que es el tiempo de residencia. En el reactor tubular ideal, los fluidos fluyen como si fuera por acción de un pistón dentro del reactor, habiendo un mezclado radial intenso y un mezclado longitudinal nulo. Aquí, la posición en el reactor es análoga al tiempo de reacción en un reactor discontinuo de tanque

agitado ya que una sección transversal del reactor tubular puede hacer las veces de un reactor discontinuo, mientras va fluyendo a lo largo del reactor.

Ejemplos tradicionales de reactores tubulares son los reactores simples, o los empacados con partículas de catalizador; un ejemplo menos conocido es el extrusor. Todos imparten distribuciones de flujo específicas al fluido reactivo, que dependen de la viscosidad y de la velocidad del fluido.

Si los fluidos viajan a muy poca velocidad y/o son muy viscosos, el patrón de flujo dentro del reactor es laminar y no se presenta mezclado longitudinal, como se muestra en la siguiente figura.

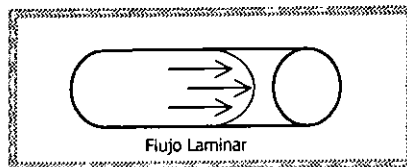


Figura 5.

En contraste, si los fluidos viajan a altas velocidades y la viscosidad es muy pequeña, se produce un patrón de flujo turbulento, en donde hay un mezclado radial intenso y se presenta un mezclado longitudinal moderado, lo que provoca una buena transferencia de energía, como se muestra en la figura 6.

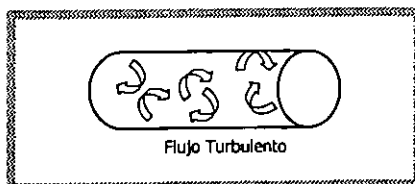


Figura 6.

Es importante mencionar que un fluido se considera muy viscoso cuando su viscosidad excede los 10^2 (Pa s) ó 10^3 Poises. Y también, que un flujo se considera turbulento cuando su número de Reynolds es mayor a 3200.

Estos reactores pueden tener forma de largas serpentinatas o de paquetes de tubos como los cambiadores de calor de coraza y tubo.

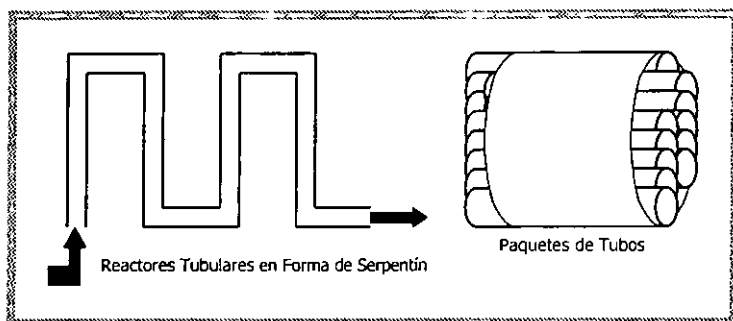


Figura 7.

Los reactores tubulares, generalmente se utilizan para terminar polimerizaciones iniciadas en reactores discontinuos o CSTR. Sin embargo, el uso de los reactores tubulares es cada día mayor para reacciones de polimerización en masa y en solución.

1.1.3.2.2. Reactores de Tanque Agitado

En un reactor continuo de tanque agitado, los reactivos y los productos se alimentan y se retiran continuamente. En la práctica, se requiere de agitación mecánica o hidráulica para obtener una composición y una temperatura uniforme en todo el reactor.

Como las composiciones son similares a lo largo de todo el reactor, la rapidez de reacción es muy lenta, ya que todo el reactivo debe haber reaccionado para poder tener una conversión considerable. Sin embargo, la baja rapidez de reacción permite un mejor control de las reacciones exotérmicas con tiempos de reacción muy cortos.¹⁷

Se pueden obtener mejores resultados si se divide el tanque en muchas partes pequeñas. De esta manera, se minimiza el retromezclado y las conversiones aumentan en tiempos más cortos. Entre mayor número de etapas se tengan, el desempeño del reactor se asemeja al desempeño de un reactor tubular de flujo pistón, que es el reactor ideal.

Para procesos isotérmicos, es más fácil utilizar y diseñar series de reactores continuos de tanque agitado, que reactores tubulares. Utilizar series de reactores de mezcla completa trae grandes beneficios para reacciones con intervalos de temperatura de operación estrechos o que requieren de un alto control en la alimentación. Cuando se necesita una alta transferencia de calor, se pueden

¹⁷ Tarmy, Barry L. "Reactor Technology". Exxon Research and Engineering Company, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 193.

incorporar zonas de calentamiento o enfriamiento por dentro o por fuera de los reactores. También se pueden tener recirculaciones entre los diferentes reactores de una serie si es necesario.¹⁸

Como los reactores discontinuos, los reactores continuos de tanque agitado estan limitados con respecto a la habilidad de manejar concentraciones altas de polímero. Aún si esto fuera posible, se necesitarían grandes tiempos de residencia para aproximarse al 100% de conversión. Por lo tanto, estos reactores generalmente se utilizan sólo para las primeras etapas de reacción y son seguidos por equipos para volatilizar los residuos o por post-reactores para completar la reacción. Los reactores tubulares y los extrusores se usan frecuentemente como post-reactores.¹⁹

1.1.3.3. REACTORES DE POLIMERIZACIÓN

Los reactores de polimerización se clasifican con base en el tipo de proceso que se va a realizar dentro del reactor. Por esto, los reactores se clasifican en reactores de polimerización homogénea y heterogénea.

¹⁸ Tammy, Barry L. "Reactor Technology". Exxon Research and Engineering Company, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 193.

¹⁹ Nauman, E. Bruce. "Bulk Polymerization". Rensselaer Polytechnic Institute, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 2, p. 508.

1.1.3.3.1. Reactores de Polimerización Homogénea

La mayoría de las reacciones de polimerización son llevadas a cabo en reactores homogéneos; ya sea con monómero puro (en la polimerización en masa) o en algún solvente. En esta sección discutiremos las características que deben tener los reactores discontinuos y continuos para llevar a cabo una reacción homogénea.

Las polimerizaciones en reactores discontinuos son, históricamente, las más importantes para la producción de polímeros, debido a la gran flexibilidad que nos proporcionan estos reactores para producir una gran variedad de productos. Aunque las técnicas y los modelamientos de reactores discontinuos están bien definidos, aun existen varios problemas particularmente si se tiene que eliminar una gran cantidad de calor.²⁰

Se pueden hacer algunas observaciones simples con respecto al uso de los reactores discontinuos para polimerización homogénea. En polimerizaciones por etapas y por adición sin terminaciones significativas, la distribución de pesos moleculares más estrecha se puede obtener si se realiza la polimerización isotérmicamente. Sin embargo, para reacciones de adición por radicales libres con terminación pronunciada, las variaciones en temperatura, concentración de monómero, etc., producen distribuciones de peso molecular muy amplias.²¹

²⁰ Lapidus L., Amundson NR. (Ed.). CHEMICAL REACTOR THEORY, A Review. Editorial Prentice Hall, USA, 1977. p. 564.

²¹ Ibid.

A pesar de que se utilizan predominantemente reactores discontinuos para reacciones homogéneas, los reactores continuos se han utilizado para producir algunos polímeros desde hace más de veinte años. Dependiendo de la cantidad de producción de un polímero, se presentan mayores incentivos económicos para utilizar procesos continuos. Sin embargo, es claro que se necesitan muchos más conocimientos y una mayor comprensión del proceso, que sólo escalar un experimento realizado en un reactor discontinuo, para diseñar un proceso continuo.

1.1.3.3.2. Reactores Heterogéneos

Una gran variedad de polímeros se producen en reactores de polimerización heterogéneos. Aquí se incluyen procesos en masa, en solución, en emulsión y suspensión. También hay polimerizaciones que se llevan a cabo sobre catalizadores sólidos.

En todos los procesos heterogéneos de polimerización, con excepción del proceso en suspensión que sólo se puede llevar a cabo en reactores discontinuos, se pueden utilizar reactores discontinuos y continuos, dependiendo de las características del proceso.

La polimerización en emulsión se utiliza en la producción de un gran número de polímeros, en los que se incluyen el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el acetato de polivinilo, el polivinil metacrilato, etc.

Las reacciones de polimerización también pueden ser llevadas a cabo sobre superficies catalíticas sólidas. La polimerización estereoregular de α -olefinas utilizando soportes catalíticos orgánicos es una parte importante de la industria de los polímeros.²²

Una característica importante de la polimerización sobre catalizadores sólidos es que la distribución de pesos moleculares del producto es muy amplia. Se necesita de mucha experimentación para poder comprender a fondo las interacciones fisicoquímicas de este proceso.²³

Las polimerizaciones sobre catalizadores sólidos se llevan a cabo en reactores continuos, usualmente en reactores tubulares en los cuales se colocan lechos o camas catalíticas.

²² Lapidus L., Amundson NR. (Ed.). CHEMICAL REACTOR THEORY, A Review. Editorial Prentice Hall, USA, 1977. p. 564.

²³ Ibid, p. 574.

1.2. EXTRUSIÓN

En la extrusión de plásticos típica, un material fundido, es forzado a través de un orificio llamado 'dado' para darle una forma determinada. Es un proceso continuo en el que la alimentación consiste, en la mayoría de los casos, en partículas sólidas que son sometidas, dentro del extrusor, a procesos de fundido, mezclado y presurización. Las partículas sólidas pueden tener forma de pellets o gránulos, polvo, perlas, hojuelas o alguna mezcla de éstas.²⁴

Los productos que se pueden fabricar por extrusión incluyen tuberías, mangueras, recubrimiento aislante en cables, botellas de plástico por moldeado con aire, películas y láminas plásticas, bolsas de plástico, fibras, filamentos, cintas, platos y vasos de plástico, y muchas cosas más.²⁵

Los materiales utilizados en el proceso de extrusión son, por lo general, termoplásticos, que son duros a temperatura ambiente, pero cuando se calientan se vuelven blandos y viscosos, lo que les permite ser moldeados para producir infinidad de materiales.

²⁴ Kruder, George A. "Extrusion". Consultant Mt. Gilead, Ohio, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 6, p. 571.

²⁵ Berins, Michael L. *SPI PLASTICS ENGINEERING HANDBOOK*. Chapman & Hall. New York, USA. Quinta Edición, 1991. p. 79.

1.2.1. Tipos de Extrusores

Existen muchos tipos de extrusores que se utilizan en muchos procesos. Entre ellos, están los extrusores de husillo, que tienen uno o varios husillos, o tornillos, que giran para mezclar y bombear el material; los extrusores rotatorios, que no tienen husillo, sino que el barril rota para proporcionar el mezclado; y los extrusores de 'embutido', en los que se utiliza un émbolo para hacer pasar la mezcla reactiva a través del dado.²⁶

Las aplicaciones de los diferentes extrusores dependen de las propiedades de la mezcla y de las características deseadas en el producto final. Para los propósitos de esta tesis, sólo se describirán los extrusores de husillo, más específicamente los de mono y doble husillo, debido a que los extrusores de extrusión reactiva, tema de esta tesis, son de este tipo.

Los extrusores de husillo consisten de uno o varios husillos que giran dentro de un cilindro o barril estacionario para bombear un material a una rapidez específica y bajo ciertas condiciones de operación. Los extrusores de monohusillo, como su nombre lo indica, tienen un solo husillo y los extrusores con múltiples husillos tienen dos o más. El extrusor de monohusillo es el más común de los extrusores y el más utilizado en la industria de los plásticos.²⁷

²⁶ Berins, Michael L. SPI PLASTICS ENGINEERING HANDBOOK. Chapman & Hall. New York, USA. Quinta Edición, 1991. p. 80.

²⁷ Rubin, Irvin I. HANDBOOK OF PLASTIC MATERIALS AND TECHNOLOGY. Wiley Interscience, John Wiley and Sons. New York, USA, 1990. p. 1179.

1.2.1.1. FUNCIONAMIENTO BÁSICO DE UN EXTRUSOR

En la siguiente figura, se muestra el diagrama típico de un extrusor y se señalan sus partes más importantes.

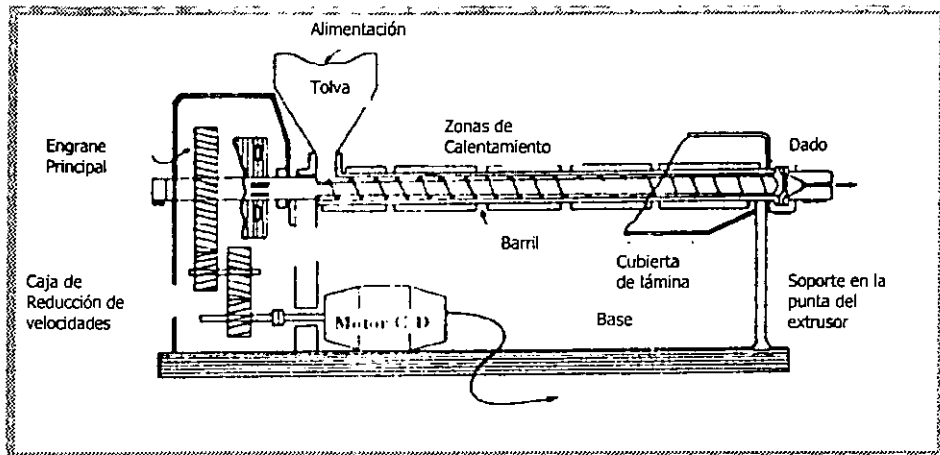


Figura 8.²⁸

El proceso de extrusión comienza cuando el material termoplástico se alimenta al extrusor, el husillo lo empuja hacia delante a lo largo del barril, en donde es fundido, mezclado y bombeado para hacerlo pasar a través de un dado que proporciona el perfil o la forma final deseada. Posteriormente, el fluido debe ser enfriado para que éste pueda mantener la forma. Entre más pequeño sea el orificio de paso, mayor será la potencia necesaria para bombear el material fundido y hacerlo pasar a través del dado.²⁹

²⁸ Ramos de Valle, Luis Francisco. EXTRUSIÓN DE PLÁSTICOS: Principios Básicos. Editorial Limusa, México D.F. 1993, p. 69.

²⁹ Ibid, p. 70.

Existen cuatro funciones principales que se realizan en la sección de husillo y barril: presurizar, calentar, mezclar y bombear. Para hacer más eficiente cada función, generalmente se divide esta sección del extrusor en tres zonas: alimentación, compresión y dosificación. La zona de dosificación va seguida por el cabezal y el dado.³⁰

En la zona de alimentación, el material es recibido de la tolva y es transportado hacia el interior del barril dentro de los canales del husillo. La fricción que se produce cuando gira el husillo, entre el material y las paredes del barril y del husillo genera calor que empieza a fundir y a presurizar el material. Estas fuerzas de fricción son muy importantes, ya que hacen que dicho material se transporte a lo largo del barril. Para un transporte óptimo, la fricción entre el material y el barril debe ser muy grande mientras que la fricción entre el material y el husillo debe ser pequeña. Esto se puede explicar suponiendo que la fricción entre el material y el barril es cero, y la fricción entre el material y el husillo es muy grande; si se tuvieran estas condiciones, el sólido sólo rotaría, junto con el husillo, dentro del barril y no avanzaría hacia delante.³¹ Por lo anterior, el material se tiene que adherir al barril, en lugar de al husillo para que pueda avanzar.

³⁰ Ramos de Valle, Luis Francisco. EXTRUSIÓN DE PLÁSTICOS: Principios Básicos. Editorial Limusa, México D.F. 1993, p. 70.

³¹ Rubin, Irvin I. HANDBOOK OF PLASTIC MATERIALS AND TECHNOLOGY. Wiley Interscience, John Wiley and Sons. New York, USA, 1990. p. 1179.

Para alcanzar un mayor transporte de gránulos en la zona de alimentación, se recomienda:³²

- Un canal profundo (en comparación con el resto del husillo).
- Bajo grado de fricción entre gránulos y husillo.
- Alto grado de fricción entre gránulos y barril.
- Óptimo ángulo de la hélice del husillo (dependiendo del tamaño, la forma y la densidad de los gránulos).

La mayor parte de la fusión del material debe ocurrir en la zona de compresión, aunque el material se empiece a fundir en la zona de la alimentación debido a la fricción generada. Generalmente, el barril en esta zona se calienta para ayudar a fundir el material. Sin embargo, debido a que los plásticos son tan buenos aislantes, estos son fundidos principalmente por el calor producido por el esfuerzo de corte en el mezclado y no por el producido por conducción a través del barril.³³ Es importante tener un buen control de la cantidad de calor que se aplica, ya que si el material se calienta demasiado, se puede degradar o volver demasiado fluido; por otro lado, si se enfría demasiado, la plastificación puede ser insuficiente.³⁴

³² Ramos de Valle, Luis Francisco. EXTRUSIÓN DE PLÁSTICOS: Principios Básicos. Editorial Limusa, México D.F. 1993, p. 70.

³³ Levy, S., Carley, J.F. (Ed.). PLASTICS EXTRUSION TECHNOLOGY HANDBOOK. Industrial Press Inc. USA. 2º Edición, 1989. p. 24.

³⁴ Ramos de Valle, Luis Francisco. EXTRUSIÓN DE PLÁSTICOS: Principios Básicos. Editorial Limusa, México D.F. 1993, p. 74.

Dependiendo de las características del material que se quiere extruir, la longitud de las zonas de alimentación y de compresión puede variar. Si se utilizan materiales con un estrecho intervalo de fusión, como las poliamidas, la zona de alimentación se debe aumentar y la zona de compresión se debe disminuir. En contraste, si se tiene un material con un mayor intervalo de fusión, la alimentación se debe disminuir y la compresión debe hacerse mayor.

En la zona de dosificación, la masa del polímero alcanza la consistencia correcta y la presión requerida para la extrusión. Esta masa debe ser bombeada hacia el dado a una velocidad y presión constante. La consistencia también debe permanecer constante. En esta zona, se requiere de una presión relativamente alta para obtener un mejor mezclado del material y, por ende, propiedades constantes en el producto.³⁵

La profundidad del canal va disminuyendo a lo largo del husillo siendo mayor en la zona de alimentación y menor en la zona de dosificación. De esta manera, se puede lograr una mejor compresión de los gránulos, y después una compresión en la mezcla fundida, mientras que el aire contenido entre los gránulos es expulsado hacia la zona de alimentación.

El husillo debe tener la longitud y el diámetro suficientes para poder localizar las zonas de alimentación, compresión y dosificación, de modo que la masa del plástico fundido se encuentre en las condiciones requeridas para su extrusión a través del dado. Sin embargo, otras dimensiones del husillo, tales

³⁵ Ramos de Valle, Luis Francisco. EXTRUSIÓN DE PLÁSTICOS: Principios Básicos. Editorial Limusa, México D.F. 1993, p. 72.

como el ángulo de la hélice, la profundidad y el ancho del canal, también son importantes.³⁶

Para aumentar la eficiencia del extrusor, generalmente se modifica la temperatura a lo largo del barril. En extrusores industriales, existen alrededor de seis zonas de calentamiento a lo largo del extrusor. El flujo de salida de un extrusor, dependerá de las dimensiones del husillo y del dado, así como de la velocidad de rotación del husillo. Algunos factores que aumentan la rapidez del flujo de salida son los siguientes:³⁷

- Aumento en la velocidad de rotación del husillo
- Aumento en el diámetro del husillo
- Aumento en el ángulo de la hélice del husillo (hasta un máximo de 30°).
- Aumento en el diámetro del dado.

Otro factor que se toma en cuenta para que aumente el flujo de salida del extrusor, es que la viscosidad del dado sea menor a la viscosidad del barril, ya que cuando se presenta esta disminución en viscosidades, el material se extruye más fácilmente. La forma que tienen las partículas en la alimentación también influye en la salida del extrusor, pues partículas como polvos, y materiales similares, se compactan e impiden una alimentación uniforme. Cuando no hay una alimentación uniforme, las hélices del husillo no se llenan completamente y el

³⁶ Ramos de Valle, Luis Francisco. EXTRUSIÓN DE PLÁSTICOS: Principios Básicos. Editorial Limusa, México D.F. 1993, p. 73.

³⁷ Ibid, p. 74.

transporte de material no es uniforme. La densidad del material determina qué tan efectivamente se llenan las hélices del husillo y qué tan bien comenzará el proceso de extrusión. Los de baja densidad, como polvos y hojuelas, pueden causar que la tolva se tape y que no se llenen adecuadamente los canales del husillo. Los materiales más adecuados para tener una buena alimentación son los pellets, cubos o materiales más pesados.

La forma de la apertura de alimentación puede variar dependiendo del diseño del extrusor y del proceso que se va a llevar a cabo. Generalmente, las aperturas más eficientes son rectangulares, sin embargo, existen también circulares u ovaladas. Entre mayor sea la apertura de la alimentación, el llenado del husillo es mejor y el proceso tiene una mayor eficiencia.

Algunos materiales tienden a producir gases durante la extrusión, lo que provoca que los extruidos presenten burbujas o porosidad. Esto puede reducirse utilizando zonas de descompresión, en las que se reduce la presión dentro del extrusor (a veces con la ayuda de vacío) hasta llegar a la presión atmosférica para que los gases se expandan y se separen de la mezcla antes de llegar al dado.

La mezcla extruida es continuamente moldeada y enfriada por medio de equipo colocado después del extrusor. Estos equipos de moldeado/enfriado generalmente son rodillos de enfriamiento, tanques de agua, equipos de moldeado

al vacío, mesas de enfriado por aire, dispositivos para jalar el extruido, equipo para cortar o enrollar, etc.

1.2.1.2. EXTRUSORES DE MONOHUSILLO

El parámetro más importante de diseño de los extrusores de monohusillo es el diseño del husillo, ya que todo el proceso se ve afectado si éste no es el adecuado. Para un proceso determinado, se debe hacer un estudio exhaustivo de los requerimientos de mezclado para poder diseñar el husillo.

El mezclado en extrusores homogeniza la temperatura de fundido en toda la mezcla y acelera el proceso final de fundido. Cuando la alimentación no es homogénea, los husillos tienen que ser diseñados para proporcionar un mezclado intenso. Aditivos sólidos o líquidos a veces son adicionados en ciertos procesos y estos tienen que ser incorporados a la mezcla de la forma más homogénea posible.

Existen básicamente dos tipos de mezclado, el mezclado dispersivo y el distributivo. El primero es un proceso que consiste en reducir las partículas del material al menor tamaño posible, mientras que el segundo consiste en distribuir esas partículas uniformemente en todo el espacio disponible. Por lo general, el mezclado dispersivo se refiere al proceso en el que se rompe una fase dispersa dentro de una mezcla fundida, por medio de esfuerzos en la interfase de los fluidos. Estos esfuerzos se transmiten a la fase dispersa a través de una superficie en movimiento, como lo es el husillo, que actúa en contra de las fuerzas cohesivas,

cuando la fase dispersa es sólida, o en contra de la tensión interfacial cuando se trata de un líquido. Si se trata de un líquido, es más difícil realizar el proceso de mezclado cuando la diferencia de viscosidades, entre las dos fases, es mayor. El mezclado dispersivo requiere, además de grandes esfuerzos, que todas las partes del material sean expuestas a tales esfuerzos repetidamente; esto se obtiene colocando varias etapas de mezclado.³⁸ El mezclado distributivo se refiere a la redistribución espacial de regiones de la fase dispersa, en alguna fase continua. Éste se puede llevar a cabo por medio de dos tipos de mecanismos, el convectivo, por diferencias de densidad debido a la temperatura; y el difusional, por diferencias de concentración a escala molecular.

Anteriormente, el diseño del husillo se enfocaba hacia la optimización del largo del husillo y la profundidad de los canales en cada sección de acuerdo con las necesidades del proceso. Posteriormente, se desarrollaron diferentes secciones de mezclado que forman parte de los husillos de alto rendimiento que se utilizan actualmente.

Los husillos de alto rendimiento se pueden clasificar en husillos con secciones de mezclado localizadas, husillos con largas secciones de mezclado y husillos con barreras para el control del mezclado. En los primeros, se colocan zonas de mezclado intenso en ciertos puntos del husillo; ejemplos de estas secciones pueden ser diseños acanalados, barreras periféricas, que rodean la

³⁸ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. 1992. p.239.

circunferencia del husillo, entre otros. Las secciones largas de mezclado se utilizan para terminar de fundir el material, y las barreras para el control de mezclado, mejoran la rapidez de éste y controlan el proceso de fusión.

1.2.1.3. EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO

En esta sección se hará referencia únicamente a los extrusores de husillos de igual longitud y colocados en el interior de un mismo barril.

Este tipo de extrusores se puede clasificar dependiendo de la distancia entre husillos, es decir si engranan o si no engranan.

Los husillos que no engranan están colocados uno al lado del otro, pero como su nombre lo indica, las hélices de uno no penetran en los canales del otro. Otra forma de decirlo es que la distancia entre los centros de los husillos es igual a la suma de sus radios. Los husillos que engranan, están colocados uno al lado del otro, pero las hélices de uno penetran en los canales del otro, es decir, la distancia entre los centros de los husillos es menor que la suma de sus radios. Esto se puede ver en la siguiente figura.

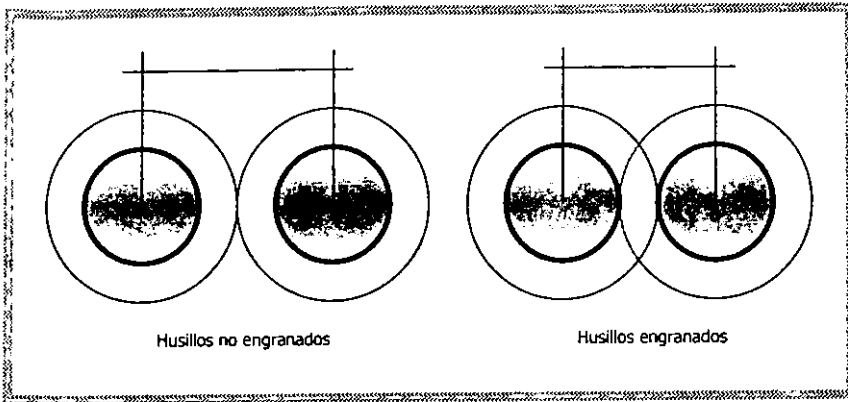


Figura 9.³⁹

Los extrusores con husillos que engranan, se pueden clasificar en husillos conjugados y no conjugados dependiendo de la forma y el tamaño de las hélices y los canales. Si las hélices de un husillo son del mismo tamaño que los canales del otro, son conjugados; y si las hélices de un husillo son de menor tamaño que los canales del otro, entonces son no conjugados. Esto se muestra en la siguiente figura.

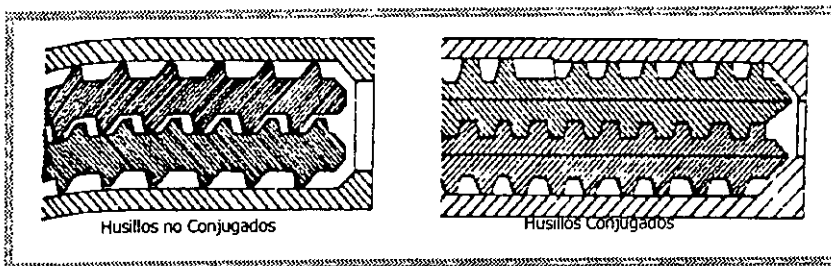


Figura 10.⁴⁰

³⁹ Ramos de Valle, Luis Francisco. EXTRUSIÓN DE PLÁSTICOS: Principios Básicos. Editorial Limusa, México D.F. 1993, p. 140.

⁴⁰ Ibid, p. 141.

Los husillos que no engranan, operan de manera muy similar a los extrusores de monohusillo, y es el coeficiente de fricción entre el material y las superficies del barril y del husillo, el principal factor en el control del proceso de extrusión. Los extrusores con husillos que engranan, operan de manera diferente. En estos, existe una verdadera interacción entre las hélices de un husillo y el material contenido en el canal del otro. La sola presencia de las hélices de un husillo en el canal del otro limita el movimiento rotacional del material alrededor del husillo y aumenta movimiento hacia delante.⁴¹

Los extrusores también se pueden clasificar dependiendo de la dirección de giro que tenga cada uno de los husillos. Esto generalmente es sólo para los husillos que engranan ya que esta diferencia casi no afecta cuando los husillos no engranan. Si los dos husillos giran para el mismo lado, se llaman corrotatorios, y si giran en diferentes direcciones, se llaman contrarrotatorios.

Una diferencia importante entre husillos corrotatorios y contrarrotatorios es la homogeneidad que se obtiene en el producto final. Los husillos corrotatorios producen materiales más homogéneos que los obtenidos con los contrarrotatorios.

Por lo anterior, para materiales muy viscosos, es mejor utilizar extrusores de doble husillo engranados para que el flujo del material sea mayor. En

⁴¹ Ramos de Valle, Luis Francisco. EXTRUSIÓN DE PLÁSTICOS: Principios Básicos. Editorial Limusa, México D.F. 1993, p. 141.

comparación con los extrusores de monohusillo, los de doble husillo proporcionan un mejor nivel de mezclado.

1.2.2. Ventajas y Desventajas de la Extrusión

El proceso de extrusión es ideal para hacer productos muy largos con secciones transversales constantes. Una vez que el equipo está estable, ya no requiere de mucha atención del operador debido a que no se tienen que modificar las condiciones de operación. Esto permite que los procesos de extrusión puedan ser automatizados. En algunas plantas, un solo operador puede manejar varias líneas de extrusión minimizando el costo laboral.⁴²

Un gran número de plásticos están disponibles actualmente para producir materiales con propiedades específicas; y con la gran variedad de aditivos y la posibilidad de mezclar diferentes polímeros, el número de compuestos que se pueden obtener por extrusión es casi ilimitado.⁴³

Una desventaja de la extrusión es que el proceso es como una caja negra, es decir que uno puede ver el material que entra al extrusor y el material que sale, pero no se puede observar el proceso de transformación de éste. Por lo anterior, cuando ocurren inestabilidades en el proceso, aunque se tengan instrumentos de

⁴² Rubin, Irvin I. HANDBOOK OF PLASTIC MATERIALS AND TECHNOLOGY. Wiley Interscience, John Wiley and Sons. New York, USA, 1990. p. 1194.

⁴³ Ibid, p. 1195.

control, es muy difícil determinar la causa del problema para encontrar la solución.⁴⁴

⁴⁴ Rubin, Irvin I. HANDBOOK OF PLASTIC MATERIALS AND TECHNOLOGY. Wiley Interscience, John Wiley and Sons. New York, USA, 1990. p. 1194.

*Capítulo 2****ASPECTOS HISTÓRICOS Y CONCEPTOS BÁSICOS DE LA
EXTRUSIÓN REACTIVA******2.1. ASPECTOS HISTÓRICOS***

En la extrusión de hules, siempre se han utilizado materiales reactivos como catalizadores y agentes de curado, que se introducen al hule durante el proceso de extrusión. Este concepto también se extendió hacia la producción de cables para obtener las cubiertas de materiales poliolefinicos entrecruzados que los cubren. Sin embargo, estos procesos se manejaban a temperaturas bajas para evitar la vulcanización en ambos casos; los entrecruzamientos se realizaban en otros equipos después de la extrusión.

Tiempo después, se empezaron a utilizar los dados del extrusor como fuentes de energía para el curado de materiales. Esta técnica se aplicó en resinas termofijas, tales como las resinas fenólicas y poliolefinicas, utilizadas en cables. Posteriormente, los dados se equiparon con electrodos para proporcionar un calentamiento dieléctrico, en lugar de sólo por conducción como se había hecho anteriormente. Este tipo de calentamiento era mucho más eficiente para transmitir energía al material, ya que éste se encuentra un tiempo muy corto en el dado. Este nuevo método amplió las posibilidades de aplicación de la extrusión reactiva y

el número de materiales que se podían extruir reactivamente, debido a que ahora se disponía de más energía para activar las reacciones.¹

Con la introducción de los extrusores de doble husillo, se agregó otra dimensión al proceso, ya que como son mejores mezcladores, era posible agregar catalizadores de gran actividad en un punto muy cercano a la salida del extrusor y aun así obtener un producto homogéneo.²

Gracias a contribuciones tales como la introducción del calentamiento dieléctrico y el extrusor de doble husillo, la extrusión reactiva, actualmente, tiene un campo mucho más amplio y se pueden procesar muchos más materiales. Esta tecnología esta evolucionando rápidamente debido a la gran demanda de materiales con alta resistencia a la temperatura. Generalmente estos materiales son polímeros de alto peso molecular y polímeros entrecruzados que se pueden obtener muy fácilmente por medio de este proceso.

Recientemente ha habido una actividad muy intensa en ésta área, principalmente en laboratorios industriales y compañías de extrusión. En los últimos 20 años, se han registrado más de 700 patentes y editado más de 200 publicaciones sobre esta técnica.³

¹ S. Levy, J.F. Carley (ed.). *Plastics Extrusion Technology Handbook*. Industrial Press Inc. 2nd Edition, 1989. p. 348.

² *Ibid.*

³ Xanthos, M. *REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice*. Hanser Publishers. New York. p.78.

2.2 CONCEPTOS BÁSICOS

El término de "extrusión reactiva" se refiere al proceso en el cual se utiliza un extrusor como un reactor polimérico, en vez de sólo un equipo de procesamiento del polímero ya formado.⁴ Los reactivos deben de ser alimentados de manera que puedan ser procesados por un extrusor. Generalmente se alimentan polímeros fundidos, monómeros líquidos o polímeros disueltos o suspendidos en un solvente.

En esta tesis, se utilizará el término de "extrusión reactiva" en lugar de "procesamiento reactivo" o "formación de compuestos en forma reactiva" porque dentro de estos dos últimos términos se incluyen otro tipo de procesos que no son específicamente de extrusión; como los reactores de inyección, que son un tipo de procesamiento reactivo, y los reactores discontinuos o de amasado, que están comprendidos en la formación de compuestos en forma reactiva.

Para que un proceso de extrusión sea considerado como un proceso de extrusión reactiva, debe ocurrir una reacción química como resultado del mezclado proporcionado por el extrusor. La producción de láminas entrecruzadas y la formación de espumas o el uso de agentes de expansión no son procesos considerados como de extrusión reactiva ya que, en el primero, la reacción ocurre fuera del extrusor y en el segundo las reacciones que ocurren no involucran al polímero que esta siendo extruido.⁵

⁴ Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 169.

⁵ Ibid, p. 170.

Capítulo 3

TIPOS DE REACCIONES QUÍMICAS QUE SE LLEVAN A CABO EN EXTRUSORES

Los tipos de reacciones químicas que se pueden llevar a cabo en un extrusor se pueden dividir, de acuerdo a su naturaleza, en seis categorías como se muestra en la siguiente tabla:¹

TIPO DE REACCIÓN	DESCRIPCIÓN
Polimerización en Masa	Preparación de polímeros de alto peso molecular a partir de monómeros, polímeros de bajo peso molecular (prepolímeros) o mezclas de monómeros y prepolímeros.
Reacciones de Injerto	Formación de polímeros injertados o copolímeros a partir de reacciones entre polímero y monómero.
Formación de Copolímeros a partir de Polímeros	Reacción de dos o más polímeros para formar copolímeros al azar, injertados o de bloque, ya sea por enlaces iónicos o covalentes, para formar agentes de compatibilización de mezclas.
Reacciones de Acoplamiento y Entrecruzamiento	Reacción entre un polímero y un agente de ramificación para aumentar el peso molecular alargando las cadenas o formando ramas. También puede ser una reacción entre un polímero y un agente de condensación para aumentar el peso molecular alargando las cadenas; o una reacción entre un polímero y un agente entrecruzante para aumentar la viscosidad del fundido por medio del entrecruzamiento.
Degradación Controlada	Degradación controlada de un polímero de alto peso molecular para disminuir su peso molecular. También puede ser una degradación controlada de un monómero.
Funcionalización y Modificación de Grupos Funcionales	Introducción de grupos funcionales en un polímero, ya sea en medio de la cadena principal, al final de la cadena principal, o por introducción de una ramificación que contenga un grupo funcional. También puede ser una modificación de un grupo funcional existente.

Tabla 1.²

¹ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992. p.79.

² Ibid p. 80

3.1. POLIMERIZACIÓN EN MASA

Para este tipo de proceso, se han diseñado extrusores en los que se alimentan monómeros puros o prepolímeros de baja viscosidad provenientes de un reactor continuo agitado para terminar de polimerizar.³

Debido a la alta viscosidad de la mezcla reactiva los extrusores para polimerización en masa pueden mezclar simultáneamente, en secciones diferentes, monómeros o prepolímeros y polímeros con grandes diferencias en viscosidad; que al mismo tiempo son capaces de controlar, dentro de límites muy estrechos, los gradientes de temperatura que se producen debido a que las reacciones de polimerización son exotérmicas.

Para reacciones de condensación, los extrusores tienen secciones del barril equipadas con sistemas al vacío para eliminar productos volátiles secundarios. También cuentan con un control muy preciso en la dosificación de la alimentación. Debido a que es muy difícil alimentar sólidos a un extrusor con una precisión mayor a 1%; los reactivos, cuando es posible, se tratan de alimentar fundidos.⁴

Para reacciones por adición, no se necesitan cámaras de vacío porque no se generan productos volátiles secundarios. Sin embargo, debido al gran calor de reacción producido, a veces se adiciona un material volátil inerte. De esta manera,

³ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992. p.81.

⁴ Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la enciclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 173.

la mezcla reactiva es enfriada por la volatilización de este material, que luego es removido por vacío en un segmento del barril.⁵

Para realizar una polimerización en masa de la manera más económica y con una alta conversión, se tiene que operar el reactor a la mayor temperatura posible. Para obtener un amplio control de la temperatura, la transferencia de calor no sólo se hace a través de las paredes del extrusor, sino que también se realiza a través del husillo por medio de la recirculación en el interior del mismo de un material que permita una amplia transferencia de calor.⁶

De esta manera, se puede tener un control adecuado del grado de polimerización y un producto uniforme.

Los extrusores de doble husillo engranados, proporcionan una transferencia de calor más eficiente y tiempos de residencia más cortos. El alto mezclado produce una mayor área superficial que incrementa el contacto del polímero con la superficie de transferencia de calor promoviendo un gradiente de temperaturas muy pequeño. Este tipo de extrusores también mejoran el mezclado y aumentan la rapidez de reacción.⁷

Actualmente se utilizan extrusores, generalmente de doble husillo con segmentos al vacío, como el último paso de procesos continuos de polimerización

⁵ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992. p.87.

⁶ Ibid, p. 81.

⁷ Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la enciclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 173.

por condensación. De esta manera, el polímero puede ser mezclado intensamente promoviendo la reacción y, debido a la gran área de contacto producida por este tipo de extrusor, se puede liberar el producto secundario más fácilmente. Así, la reacción avanza con mayor rapidez y es posible eliminar simultáneamente los productos secundarios.⁸

Hoy en día, rara vez se utilizan extrusores para polimerizaciones por radicales libres, a menos que uno de los reactivos sea un polímero de alto peso molecular que se va a modificar químicamente. A diferencia de la condensación, como en este tipo de reacciones no tiene que removerse el producto secundario al mismo tiempo que se lleva a cabo la reacción, es mejor utilizar reactores tubulares realizando estas dos etapas una después de la otra.

Las poliamidas se han preparado en reactores de extrusión equipados con configuraciones de doble husillo. El reactivo usual es una lactama, como la caprolactama o la dodecalactama, y la reacción se inicia por medio de catalizadores alcalinos. A continuación se muestra el mecanismo de reacción y un esquema del husillo utilizado en un proceso de polimerización de la caprolactama para producir Nylon 6.

⁸ Nauman, E. Bruce. "Bulk Polymerization". Rensselaer Polytechnic Institute, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 2, p. 510.

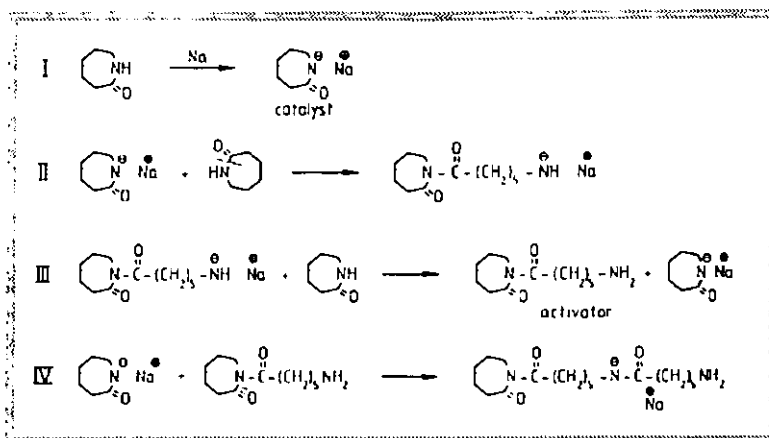


Figura 1.

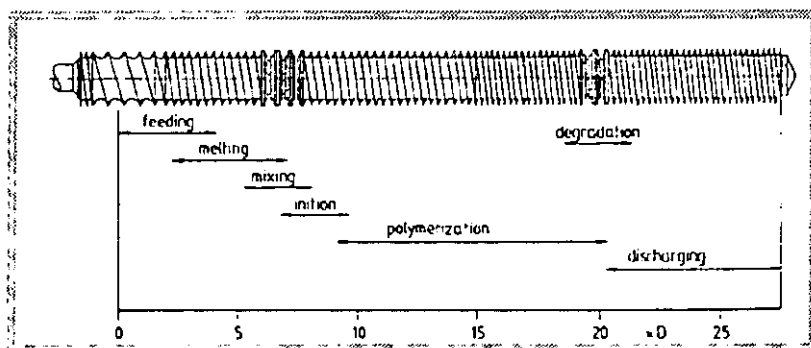


Figura 2.¹⁰

⁹ E. Martuscelli, C. Marchetta (Ed.). NEW POLYMERIC MATERIALS: Reactive Processing and Physical Properties. "Reactive Extrusion by Menges, G., Bartilla, T., Heidemeyer, P.". Proceedings of the International Seminar June 9-13 1986, Nápoles, Italia. VNU Science Press. Utrecht, The Netherlands, 1987. p.137.

¹⁰ Ibid, p.140.

3.2. REACCIONES DE INJERTO

Un copolímero injertado es un polímero formado por una cadena principal de un homopolímero o un copolímero y una o más cadenas laterales, o injertos, de otro polímero diferente como se muestra en la siguiente figura.

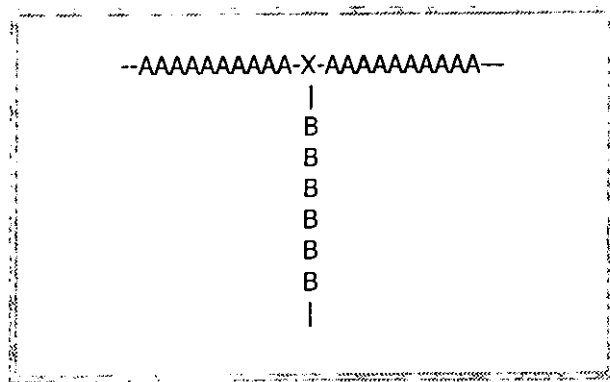


Figura 3.¹¹

Para que un copolímero se pueda considerar como injertado, la conformación de la cadena principal tiene que ser diferente a la de los injertos. De manera que:

- La cadena principal y los injertos sean homopolímeros.
- La cadena principal sea un homopolímero y los injertos sean copolímeros o viceversa.
- La cadena principal y los injertos sean copolímeros pero con diferentes composiciones químicas.

¹¹ Dreyfuss, P. y Quirk, R.P. "Graft Copolymers". Michigan Molecular Institute y University of Akron, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 7, p. 551.

La polimerización de injerto es un método muy utilizado para modificar las propiedades de los polímeros. Si a un polímero con ciertas propiedades se le introducen injertos de otro polímero con propiedades diferentes, el copolímero obtenido tendrá propiedades diferentes a las de los dos polímeros originales. El copolímero puede ambas propiedades, una mezcla éstas o puede tener propiedades totalmente diferentes a las de los polímeros originales si existe sinergia entre ellos.

Debido a que generalmente la cadena principal y los injertos son termodinámicamente incompatibles, la mayoría de los polímeros injertados tienen varias fases que pueden presentar heterogeneidades en el producto final. Cuando estas heterogeneidades se presentan a escala macroscópica, las características del producto final no son buenas y se pueden producir rupturas si se exponen a grandes esfuerzos. Los polímeros injertados que sólo presentan heterogeneidades a nivel microscópico pueden tener muchas de las propiedades térmicas y mecánicas que tienen únicamente los polímeros en bloque. Un ejemplo de este tipo de propiedades es la elasticidad termoplástica. El Poliestireno de alta densidad (HIPS), el Acrilonitril-Butadieno-Estireno (ABS) y los polímeros injertados con base de celulosa son ejemplos éstos.

Los polímeros injertados se han preparado, a través de los años, por medio de la polimerización de un monómero en presencia de un polímero que sirve como

cadena principal. El monómero se puede polimerizar utilizando cualquier mecanismo tradicional de polimerización para formar los injertos.

Los mecanismos de polimerización más antiguos y utilizados actualmente para la polimerización de injertos son procesos que se dan vía radicales libres, ya que son mecanismos muy simples. Sin embargo, producen materiales heterogéneos que son difíciles de caracterizar, pues no tienen sitios específicos para los injertos y éstos no son uniformes. Recientemente se han desarrollado métodos de polimerización con los que se obtienen estructuras mejor definidas.

Existen algunos casos, dependiendo del monómero utilizado, en los que el monómero reacciona consigo mismo produciendo homopolímeros en lugar de injertos al polímero principal. Esto puede ser perjudicial ya que el número de injertos disminuye y se obtiene otro polímero independiente. Hay veces en las que la formación de homopolímeros es deseable, ya que de esta manera se obtienen injertos más largos, aunque en menor número, que logran modificar las propiedades del polímero original.

Por lo anterior, la longitud de la cadena del injerto depende de las reactividades individuales y las cantidades de monómero y de polímero, del nivel de iniciador, la temperatura del proceso y otros factores. Existen casos en los que el injerto puede ser muy corto, a veces consiste de un solo monómero; aquí el

polímero obtenido puede tener casi las mismas propiedades mecánicas pero propiedades químicas muy diferentes.¹²

Las reacciones de este tipo realizadas en un extrusor, generalmente consisten en la reacción entre un polímero fundido y un monómero, o una mezcla monomérica capaz de producir injertos en el polímero. Generalmente se utilizan iniciadores de radicales libres y se han llegado a utilizar radiaciones iónicas o aire para iniciar la reacción. Estos extrusores pueden tener zonas de mezclado intenso y segmentos del husillo diseñados para exponer la máxima área superficial del polímero al agente injertante. En algunos casos, el monómero que va a ser injertado es inyectado al polímero fundido en el segmento de barril en el que haya mayor exposición superficial. Esto se hace para favorecer la formación de injertos. A veces, también se adicionan iniciadores, como peróxidos, antes o después de que el monómero sea inyectado o premezclados con el polímero fundido. El monómero que no haya reaccionado y otros volátiles son removidos por medio de vacío en segmentos específicos del barril al final del proceso.¹³

Existen retos técnicos considerables en la extrusión reactiva cuando se llevan a cabo reacciones de injerto; algunos se encuentran relacionados con la gran diferencia de viscosidad que existe entre el monómero y el polímero introducidos al extrusor, que hace que el mezclado y la formación de injertos sea muy difícil. Otro problema es el control de las reacciones secundarias como la

¹² Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992. p.102.

¹³ Ibid.

formación de homopolímeros, en lugar de injertos, o el entrecruzamiento. Esto se puede evitar por medio de un mezclado muy intenso entre el monómero y el polímero.

El ejemplo más común de una reacción de injerto realizada en un extrusor es la formación de injertos de vinilsilanos a sustratos de poliolefinas. Estos materiales se utilizan ampliamente como recubrimientos en cables y aislantes de tuberías. El viniltrimetoxisilano es el más utilizado para este tipo de reacciones, aunque el viniltrietoxisilano, el viniltriacetoxisilano y el 3-(metacriloxi)propiltrimetoxisilano también han sido utilizados. Los sustratos poliolefínicos más comunes, en este tipo de reacciones, son polietileno de baja densidad y el copolímero de etileno-propileno, aunque el EPDM, el polietileno de alta densidad, el polipropileno y mezclas de éstos polímeros también son utilizados. Los iniciadores típicos por radicales libres incluyen el peróxido de dicumilo, el peróxido de benzoilo, el peróxido de di-t-butilo, entre otros. La reacción de formación de injertos se muestra a continuación.¹⁴

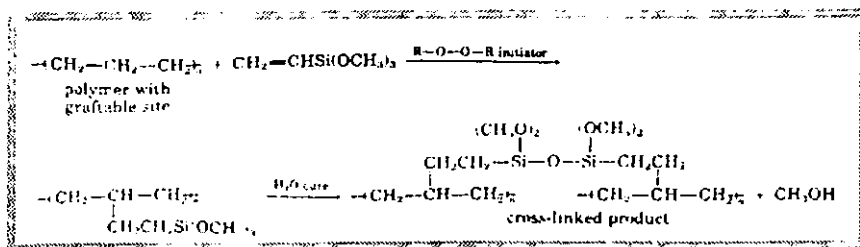


Figura 4.¹⁵

¹⁴Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 179.

¹⁵ Ibid, p. 180.

3.3. FORMACIÓN DE COPOLÍMEROS A PARTIR DE POLÍMEROS

La formación de copolímeros a partir de polímeros se puede definir como la reacción entre dos o más polímeros para formar un copolímero. Los cinco procesos químicos de formación de copolímeros a partir de polímeros que se han realizado en extrusores se muestran en la siguiente tabla. Los tipos de copolímeros que se muestran están formados a partir de la reacción de dos polímeros, AAAAA y BBBBB.¹⁶

TIPO	PROCESO	TIPO DE COPOLÍMERO OBTENIDO
1	Rompimiento de cadenas o Recombinación	Copolímeros de Bloque y al Azar AAAAABBBBB + AABBBBBAAA + AABBAABBB etc.
2	Grupo en extremo del primer polímero + Grupo en extremo del segundo polímero	Copolímeros de Bloque AAAAABBBBB
3	Grupo en extremo del primer polímero + Funcionalidad en cadena del segundo polímero	Copolímeros injertados A A-BBBBB A A-BBBBB A
4	Entrecruzado covalente: Funcionalidad en cadena del primer polímero + Funcionalidad en cadena del segundo polímero O Cadena principal del primer polímero + Cadena principal del segundo polímero	Copolímeros injertados (red entrecruzada) Copolímeros injertados (red entrecruzada)
5	Formación de enlaces iónicos	Generalmente Copolímeros injertados (generalmente entrecruzado) A B A--B A B A--B A B

Tabla 2.¹⁷

¹⁶ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992. p. 126.

¹⁷ Ibid, p. 127.

Las reacciones del tipo 1 se utilizan como un método para producir copolímeros al azar o en bloque por medio de extrusión reactiva. El producto de estas reacciones generalmente es una mezcla de los copolímeros esperados con homopolímeros degradados que tienen una distribución de pesos moleculares muy amplia. En las etapas tempranas de estos procesos, los copolímeros en bloque predominan sobre los copolímeros al azar. Los copolímeros en bloque tienen un peso molecular menor que la suma de los pesos moleculares de los polímeros originales.¹⁸ Esto se debe a que en el proceso de formación de estos copolímeros los grupos funcionales de un polímero atacan la cadena principal del otro polímero y se reduce el peso molecular del copolímero formado. Generalmente es más económico producir copolímeros de bloque por algún otro método.¹⁹

Como por este método se tienen residuos de polímeros al azar y homopolímeros degradados, los copolímeros en bloque no son agentes compatibilizantes tan efectivos como los formados por las reacciones del tipo 2.

El proceso que se utiliza para formar copolímeros al azar es muy similar al proceso utilizado para la degradación controlada de homopolímeros como se verá a continuación. De hecho, la degradación controlada de polímeros de adición se utiliza para degradar homopolímeros al igual que para formar copolímeros.²⁰

¹⁸ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992 p.126.

¹⁹ Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 182.

²⁰ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992 p.126.

Generalmente, la formación de copolímeros a partir de polímeros se realiza por medio de la reacción entre los grupos funcionales de un polímero con los grupos funcionales del otro. Por medio de estos mecanismos se obtienen copolímeros injertados o de bloque con pesos moleculares similares a la suma de los pesos moleculares de los polímeros originales (tipos 2,3,4 y 5).

Estos procesos son diferentes a los de injertado, ya que no involucran monómeros de ningún tipo y se llevan a cabo simplemente por el mezclado intenso de los dos polímeros fundidos dentro del extrusor. Debido a que los tiempos de residencia en el extrusor son muy cortos, para tener una conversión alta, es muy importante que haya una alta conversión de grupos reactivos de los dos polímeros o que los grupos funcionales sean altamente reactivos.²¹

La formación de copolímeros injertados a partir de polímeros para formar una red entrecruzada, ya sea por entrecruzamiento covalente o iónico (tipos 4 y 5), también es posible en extrusores. En el entrecruzamiento covalente, las funcionalidades en la cadena de un polímero reaccionan con las funcionalidades en la cadena del otro polímero formando enlaces covalentes. Mientras que en el entrecruzamiento iónico los grupos ácidos de un polímero, como los ácidos carboxílicos, protonan los grupos funcionales del otro polímero formando enlaces iónicos y enlazamiento de cadenas.

²¹ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992. p.127.

Sin embargo, en la mayoría de los ejemplos de formación de copolímeros a partir de entrecruzamientos iónicos, los grupos ácidos están contenidos en los dos polímeros y son neutralizados parcialmente por un catión metálico que forma algún tipo de puente entre los dos polímeros durante la extrusión.

Algunos entrecruzamientos iónicos son térmicamente reversibles. Esto es una limitación para algunos usos comerciales en los que se requiera un buen desempeño a lo largo de un amplio rango de temperaturas. Sin embargo, la reversibilidad térmica es necesaria al principio del proceso para evitar que reaccionen los grupos ácidos neutralizados dentro de la misma cadena antes de que el entrecruzamiento se lleve a cabo.²²

En algunos casos se han utilizado ionómeros, grupos funcionales que forman especies iónicas durante el proceso de extrusión, para formar copolímeros por medio de extrusión reactiva. Esto puede resultar en una disminución de energía durante el proceso de extrusión ya que los grupos ácidos de los polímeros no reaccionan dentro de la misma cadena antes del entrecruzamiento.²³

La empresa Dow Chemical, anunció la síntesis y el uso de poliestireno reactivo (RPS) para la formación de copolímeros injertados y otro tipo copolimerizaciones,

²² Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992. p.128.

²³ Ibid.

vía extrusión reactiva. A continuación se muestra la reacción llevada a cabo en este proceso.²⁴

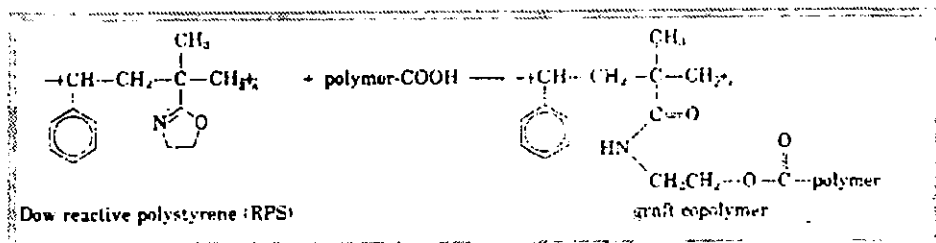


Figura 5.²⁵

Los polímeros injertados y en bloque son los polímeros que se polimerizan más comúnmente por extrusión reactiva, debido a que presentan grandes beneficios económicos. Durante el proceso, se forman enlaces covalentes o iónicos que son los que sostienen toda la estructura de la mezcla.

Los requerimientos fundamentales para realizar una buena compatibilización en un extrusor son los siguientes:²⁶

- Que haya un buen mezclado para que se puedan dispersar bien las dos fases del polímero.

²⁴ Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 181.

²⁵ Ibid.

²⁶ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992. p.129.

- Que exista alguna funcionalidad reactiva o algún tipo de agente compatibilizante para que se puedan mezclar los dos polímeros y se forme una mezcla homogénea.
- La reacción debe tener lugar dentro del extrusor.
- Los enlaces formados o la compatibilización realizada debe ser lo suficientemente estable para que se mantenga a través de procesos subsecuentes.

Debido a los requerimientos anteriores, para formar este tipo de copolímeros se utilizan extrusores de doble husillo, en vez de extrusores de un solo husillo, ya que son mucho más eficientes y tienen la gran habilidad de generar un área interfacial muy grande que permite que los polímeros reaccionen en la interfase.

3.3.1. Compatibilización de Mezclas Poliméricas Inmiscibles

La formación de copolímeros, a partir de polímeros, por extrusión reactiva es muy útil para la compatibilización de mezclas poliméricas inmiscibles. Por medio de este método, se puede producir un polímero que sea compatible con los polímeros que se quieren mezclar, y así producir una mezcla miscible con las propiedades deseadas de cada uno de los polímeros originales.²⁷

²⁷ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992. p.128.

La compatibilidad de polímeros ha recibido mucha atención últimamente gracias a que las mezclas poliméricas tienen buenos desempeños en aplicaciones en las cuales los polímeros solos no satisfacen todos los requerimientos. Las mezclas pueden ser modificadas exclusivamente para satisfacer los requerimientos de aplicaciones específicas; pueden ser desarrolladas de una manera mucho más rápida que nuevos polímeros y requieren de una inversión capital mucho menor. Por lo anterior, muchos productores de plásticos y diseñadores de polímeros están desarrollando nuevas mezclas poliméricas porque éstas ofrecen una alternativa más conveniente y más económica que la de desarrollar polímeros totalmente nuevos.

La capacidad de producir mezclas que tengan propiedades mejores a las de los componentes individuales depende de la compatibilidad del sistema.²⁸

La mayoría de los polímeros conocidos son parcialmente miscibles o totalmente inmiscibles. Cuando se coextruyen, se forma una mezcla heterogénea en la que uno de los polímeros forma la fase dispersa en la fase continua formada por el otro polímero. Cuando la mezcla es sometida a procesamientos térmicos posteriores, la fase dispersa se aglomera y ocurre una separación de fases. Esto da lugar a delaminaciones, opacos y/o una apariencia muy pobre en polímeros moldeados.

²⁸ Fox, Daniel W. y Allen, Richard B. "Compatibility". General Electric Company, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 3, p. 758.

Por lo anterior, para poder obtener mezclas poliméricas que tengan un buen desempeño, es necesario que éstas tengan un alto grado de miscibilidad. Para lograrlo, se necesitan conocer las características que debe tener una buena mezcla y los términos básicos que definen la compatibilidad de un sistema polimérico. A continuación, se detallarán brevemente estos temas.

3.3.1.1. Mezclas de Polímeros

El término 'mezclas de polímeros' se refiere a mezclas íntimas, físicas o químicas, de dos o más polímeros. Los componentes individuales se pueden mezclar en estado fundido, en solución o en co-precipitación. Las mezclas pueden ser homogéneas o heterogéneas a escala microscópica, pero no pueden ser heterogéneas a escala macroscópica.²⁹

Los términos 'compatibilidad' e 'incompatibilidad' se refieren al grado de mezclado que tienen los polímeros.

A escala microscópica, una mezcla miscible consiste en una sola fase; a escala molecular, las moléculas del polímero A están entrelazadas con moléculas del polímero B. Como las mezclas miscibles presentan una sola fase, éstas se comportan como un copolímero al azar con respecto a sus propiedades y a su procesamiento. Para que una mezcla sea miscible, debe existir una fuerza de atracción, entre los dos polímeros, suficiente para vencer las fuerzas cohesivas

²⁹ Fox, Daniel W. y Allen, Richard B. "Compatibility". General Electric Company, de la enciclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 3, p. 759.

intramoleculares de cada polímero consigo mismo. Las fuerzas de atracción entre los polímeros es el resultado de interacciones específicas entre los grupos funcionales de los polímeros de la mezcla. Sin embargo, esta condición no se da muy a menudo ya que sólo muy pocas mezclas de polímeros son totalmente miscibles.³⁰

En una mezcla inmiscible, los polímeros forman fases separadas; el polímero de menor concentración forma la fase dispersa, mientras que el de mayor concentración forma la fase continua. Esta morfología es mucho más común que la de una mezcla miscible. Una mezcla que es heterogénea a escala macroscópica, es también considerada una mezcla inmiscible.

En general, una mezcla no es ni totalmente miscible ni totalmente inmiscible, sino que está en un nivel intermedio. A esta morfología se le conoce como una mezcla parcialmente miscible. Ésta puede ser totalmente miscible cuando alguno de los polímeros está presente en pequeñas cantidades, y se va volviendo menos miscible cuando las proporciones tienden a la igualdad. Cuando la mezcla se encuentra separada en dos fases (proporciones iguales), estas fases no tienen las fronteras totalmente definidas, ya que existe algún grado de compatibilidad. Este grado de compatibilidad puede estabilizar los dominios y mejorar la adhesión interfacial; también se mejoran las propiedades de la mezcla.

³⁰ Fox, Daniel W. y Allen, Richard B. "Compatibility". General Electric Company, de la *encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 3, p. 759.*

La gran abundancia de estas mezclas y sus buenas propiedades han hecho, a este tipo de mezclas, las más comunes comercialmente.³¹

En la siguiente figura se muestran los tres tipos de mezclas, miscible, inmisible y parcialmente miscible respectivamente.

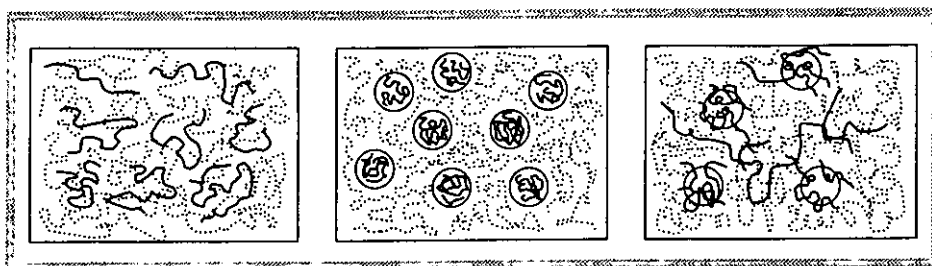


Figura 6.

Muy pocas mezclas poliméricas, si es que hay, existen en equilibrio termodinámico. El grado de mezclado intermolecular puede ser afectado por muchas cosas, tales como la historia térmica, mecánica y de esfuerzo del material.³²

3.3.1.2 Temperatura de Transición Vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) de un polímero es la temperatura a la cual los segmentos de las cadenas moleculares tienen la suficiente energía para

³¹ Fox, Daniel W. y Allen, Richard B. "Compatibility". General Electric Company, de la enciclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 3, p. 759.

³² Ibid.

romper las fuerzas de atracción y empezar a moverse vibracional, y translacionalmente.³³

La Tg se determina generalmente por medio de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). A través de esta técnica de análisis térmico, se obtiene una gráfica del calor absorbido o disipado por la muestra, en comparación con una referencia. En la Tg, la curva presenta una inflexión debida a un incremento en el calor específico del polímero producido por movimiento molecular.³⁴

El número de Tg's y la temperatura a la cual estas Tg's están situadas proporcionan una gran cantidad de información acerca de la naturaleza de la mezcla polimérica. Por ejemplo, una mezcla miscible de una sola fase debe tener una sola Tg, mientras que una de dos fases debe tener dos Tg's, una para cada fase.³⁵

En una mezcla miscible y de una sola fase, se observa una sola Tg situada entre las Tg's de los polímeros puros, a lo largo de diferentes porcentajes de los polímeros en la mezcla; mientras que en una mezcla inmisible de dos fases, existen dos Tg's que se presentan a la misma altura que las de los polímeros puros. En una mezcla parcialmente miscible, también se observan dos Tg's pero éstas se encuentran más cercanas y entre las Tg's de los polímeros puros, es decir, la Tg superior disminuye y la Tg inferior aumenta debido a que existe un grado de miscibilidad. Esto se puede ver en la siguiente figura.

³³ Fox, Daniel W. y Allen, Richard B. "Compatibility". General Electric Company, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 3, p.762.

³⁴ Ibid, p.763.

³⁵ Ibid, p. 759.

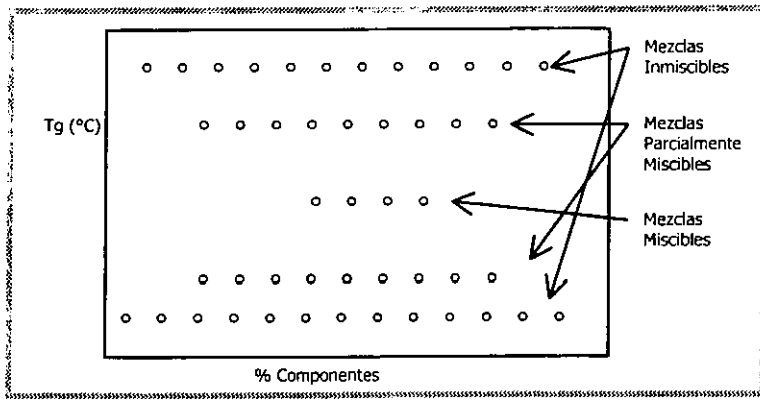


Figura 7.

3.3.1.3. Termodinámica de las Mezclas Poliméricas

Los polímeros, en general, no son termodinámicamente miscibles o compatibles debido a su alto peso molecular. Para que pueda haber miscibilidad, la energía libre de mezclado, es decir la energía libre de Gibbs, debe de ser negativa. Para lograr esto, hay dos posibilidades: que la entalpía sea negativa, como resultado de una interacción específica, o que la entropía sea positiva. Esto se puede ver con la siguiente ecuación.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

El término de entalpía de mezclado, (ΔH_{mix}) es, principalmente dependiente del peso molecular, y es una medida del cambio de energía asociado con las interacciones intermoleculares. Este término es el factor dominante que determina

la miscibilidad de polímeros de alto peso molecular. El término de entropía, (ΔS_{mix}), refleja el cambio de energía asociado al cambio en los arreglos moleculares. La magnitud del cambio en la entropía varía inversamente al peso molecular de los polímeros de la mezcla. Entre mayor es el peso molecular, menor es el número de posibles arreglos disponibles para los segmentos de moléculas ligadas covalentemente.³⁶

3.3.1.4. Agentes Compatibilizantes

Se pueden producir mezclas estables de polímeros inmiscibles utilizando compuestos llamados agentes compatibilizantes.³⁷ Así como un surfactante puede estabilizar mezclas de aceite y agua colocándose en la interfase y reduciendo la tensión superficial, es posible aumentar la estabilidad y las propiedades de una mezcla polimérica inmiscible agregando un agente compatibilizante.

Generalmente se utilizan copolímeros en bloque o de la forma graft para compatibilizar mezclas poliméricas. En la siguiente figura, se muestra cómo estos agentes penetran las dos fases de una mezcla inmiscible.

³⁶ Fox, Daniel W. y Allen, Richard B. "Compatibility". General Electric Company, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 3, p. 765.

³⁷ Ibid, p. 771.

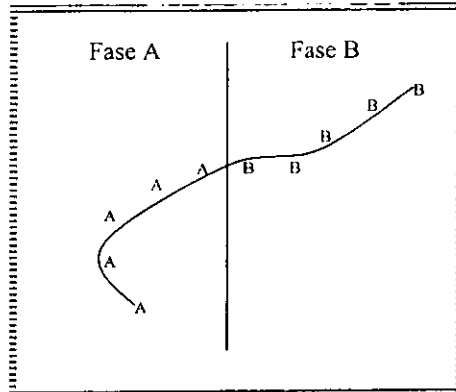


Figura 8.

En la figura anterior, se considera que el agente compatibilizante es un copolímero en bloque de monómeros A y B idénticos a los polímeros A y B de cada fase. Los monómeros del agente compatibilizante pueden ser también moléculas con grupos funcionales afines a cada fase de polímero.³⁸

Aquí se puede ver que la adhesión interfacial aumenta por efecto de los segmentos del compatibilizador, que residen en diferentes fases pero están unidos por enlaces covalentes.

Los pesos moleculares de los segmentos de los polímeros compatibilizantes influyen en la eficiencia del agente compatibilizante. Si el peso molecular es bajo, la penetración del agente en la fase a compatibilizar también es baja, dando lugar a una adhesión interfacial muy baja. En contraste, si el peso molecular del agente

³⁸ Fox, Daniel W. y Allen, Richard B. "Compatibility". General Electric Company, de la enciclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 3, p. 772.

compatibilizante es alto, la penetración en la fase es alta y se aumenta la adhesión interfacial.³⁹

3.3.1.5. Polímeros Funcionalizados

Los polímeros funcionalizados son agentes compatibilizantes poliméricos que tienen grupos funcionales reactivos que ayudan a aumentar la miscibilidad de la mezcla polimérica. Los polímeros se funcionalizan incorporando monómeros reactivos a las cadenas. Se pueden obtener polímeros mono y di-funcionales, dependiendo de las necesidades del sistema.

3.4. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO Y ENTRECruzAMIENTO

En este tipo de reacciones, se hace reaccionar un solo polímero con un agente condensante, un agente de acoplamiento polifuncional o un agente de entrecruzamiento. Esto se hace para aumentar el peso molecular o para aumentar la viscosidad en fase fundida, por medio de un aumento en la cadena polimérica y/o formación de ramificaciones, o por entrecruzamiento respectivamente.⁴⁰

Los agentes condensantes, de acoplamiento polifuncional o de entrecruzamiento reaccionan con algún grupo funcional de la cadena polimérica

³⁹ Fox, Daniel W. y Allen, Richard B. "Compatibility". General Electric Company, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 3, p. 772.

⁴⁰ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992. p.163.

que se puede encontrar al final de la cadena, dentro de la cadena, o en alguna ramificación.

Un agente de condensación se utiliza para aumentar la cadena polimérica de polímeros que tienen dos grupos funcionales diferentes en cada extremo (i.e. nylon o PET). Un agente de condensación típico puede ser mono o polifuncional, y sólo reacciona con uno de los dos tipos de grupos funcionales formando una cadena polimérica más larga y otro producto secundario debido a la reacción de condensación. Esta cadena polimérica está ahora activada para seguir reaccionando con otras cadenas poliméricas. Una de las características fundamentales de los agentes de condensación es que no es incorporado a la cadena polimérica extendida, sino que sólo activa las cadenas para que reaccionen entre sí.⁴¹

Los agentes de acoplamiento, o acoplantes, siempre son polifuncionales y se utilizan para alargar cadenas poliméricas o para formar ramificaciones. Los polímeros involucrados pueden tener uno o dos tipos de funcionalidades diferentes es decir, dos o tres grupos funcionales diferentes, en las partes terminales de la cadena. Este tipo de agente sí es incorporado a la cadena polimérica o ramificación durante la reacción. Los polímeros que pueden ser acoplados por este tipo de agentes deben tener funcionalidades cíclicas, anhídridos, epóxidos, oxazolínicos, carboimídicos o con isocianato.⁴² La estequiometría del polímero y del agente de acoplamiento es muy importante ya que un exceso de agente de

⁴¹ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. p.163.

⁴² Ibid.

acoplamiento puede acaparar todos los grupos funcionales de las cadenas y evita que se produzcan extensiones de cadena o ramificaciones.

Un agente de entrecruzamiento, reacciona con alguna funcionalidad dentro de la cadena principal del polímero, en lugar de con una funcionalidad en un extremo de la cadena, y puede o no ser incorporado en la cadena final. El entrecruzamiento se obtiene cuando el agente entrecruzante reacciona con dos o más cadenas formando enlaces covalentes o activa a una cadena polimérica para reaccionar con otra.⁴³

Los extrusores utilizados para este tipo de reacciones generalmente tienen secciones de mezclado intenso. Algunas veces, se utilizan extrusores del mismo tipo que los que se utilizan para la polimerización en masa, ya que los gradientes de viscosidad son muy similares; en este caso, se pasa de un polímero con determinada viscosidad, a una red o un polímero de mayor peso molecular con mayor viscosidad en lugar de pasar de un monómero a un polímero.

Debido a los cortos tiempos de residencia que se tienen en los extrusores, frecuentemente se utilizan ligeros excesos de los agentes antes mencionados para acelerar las reacciones.

⁴³ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. 1992. p.164.

Se han estudiado reacciones de extensión de cadena de nylons y del polietilentereftalato (PET) por medio de la coextrusión con agentes de condensación como fosfitos terciarios. Por ejemplo, la extrusión de pellets de PET recubiertos con trifenilfosfito (TPP), en un extrusor de monohusillo de 2.54cm de diámetro, la viscosidad intrínseca del polímero aumentó en función de la cantidad de TPP, de la temperatura, del tiempo de residencia y de la cantidad de grupos funcionales terminales.⁴⁴

3.5. DEGRADACIÓN CONTROLADA

La degradación controlada de polímeros en un extrusor generalmente consiste en reducir el peso molecular para satisfacer algún tipo de criterio de desempeño.⁴⁵ El proceso se lleva a cabo, usualmente, por medio de radicales libres originados a partir de oxígeno o por un iniciador de radicales libres.

Probablemente la reducción del peso molecular de un polímero puede sonar como algo perjudicial ya que los polímeros se caracterizan por tener cadenas muy largas. En la mayoría de los casos, esto es cierto; sin embargo, existen también algunos casos en los que la reducción del peso molecular puede ser de gran beneficio.

⁴⁴ Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 183.

⁴⁵ Ibid, p. 184.

Un ejemplo de esto puede ser la degradación controlada del polipropileno (PP). La alta viscosidad en fase fundida y el alto nivel de elasticidad, que resulta de la alta masa molar y la amplia distribución de pesos moleculares del PP virgen, lo hacen muy difícil de procesar y limita su uso en muchas aplicaciones. Si el PP se trata con radicales libres a altas temperaturas durante la extrusión, se puede disminuir la masa molar y se puede hacer más estrecha la distribución de pesos moleculares por medio del rompimiento de cadenas.⁴⁶

Este método produce materiales con propiedades de flujo mejoradas que pueden ser usadas para la obtención de fibras a altas velocidades, extrusión de películas y para moldeado por inyección.

3.6. FUNCIONALIZACIÓN DE POLÍMEROS Y MODIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES

La extrusión reactiva ha sido utilizada para introducir una gran variedad de grupos funcionales en polímeros y para modificar grupos funcionales existentes.⁴⁷ En la mayoría de los casos, la funcionalización de polímeros ocurre por medio de reacciones injertado en las que se introduce un injerto polimérico que contenga el grupo funcional deseado. Para realizar modificaciones de grupos funcionales

⁴⁶ Joseph C. Ed. Salomone. POLYMERIC MATERIALS ENCYCLOPEDIA: Reactive Processing, Thermoplastics. CRC Press, Inc. USA, NY. 1996. Vol.10, p. 7397.

⁴⁷ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York. p.186.

existentes, generalmente se hace reaccionar el polímero con alguna sustancia que pueda modificar el grupo funcional.

En estos dos procesos, se tiene que lidiar con los mismos problemas que se tienen para los demás tipos de reacciones. Ejemplos de éstos pueden ser las bajas conversiones y velocidades de reacción debido al corto tiempo de residencia y la enorme diferencia de viscosidades que se presenta entre los polímeros y los monómeros o sustancias para funcionalizar.

En general, aparte de los requerimientos específicos de la reacción que se lleve a cabo, se tiene que diseñar un extrusor en el que se maximice la generación de área superficial para que se pueda llevar a cabo la reacción en su totalidad. También se debe tener un control preciso de la alimentación y se debe de cuidar el calor que pueda ser generado debido al esfuerzo de corte del husillo.⁴⁸

Los ácidos carboxílicos unidos a la cadena polimérica se han vuelto cíclicos por extrusión reactiva. Polímeros acrílicos, como el polimetilmetacrilato (PMMA) se ha tratado con gas de amoniaco o una amina primaria, en un extrusor a 310°C

⁴⁸ Joseph C. Ed. Salomone. POLYMERIC MATERIALS ENCYCLOPEDIA: Reactive Processing, Thermoplastics. CRC Press, Inc. USA, NY. 1996. Vol.10, p. 7398.

bajo presión para promover la formación de anillos entre los grupos carboxilos adyacentes para producir unidades de glutarimida en la cadena.⁴⁹

⁴⁹ Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 186.

*Capítulo 4***PARÁMETROS DE DISEÑO PARA UN EXTRUSOR DE
EXTRUSIÓN REACTIVA**

Llevar a cabo reacciones con materiales poliméricos que tienen diferencias en viscosidad del orden de 10 a 10,000 (Pa s) en reactores químicos convencionales es muy difícil, o a veces hasta imposible. Los extrusores ofrecen algunas características interesantes que pueden ser utilizadas para llevar a cabo estos procesos. Muchas de estas características son comunes para todos los extrusores, pero se pueden realizar variaciones específicas al equipo para un proceso determinado. Sin embargo, existen limitaciones con respecto al uso de los extrusores como reactores químicos que se deben considerar cuando se selecciona un equipo.¹

4.1. EL EXTRUSOR COMO UN REACTOR DE POLIMERIZACIÓN

Un extrusor puede ser considerado un reactor horizontal continuo con uno o dos husillos para mezclar reactivos como polímeros o monómeros en forma sólida, líquida o fundida. Los reactivos más comunes son polímeros o prepolímeros fundidos y compuestos de bajo peso molecular en estado gaseoso, líquido o

¹ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. 1992. p.203.

fundido.² Los procesos de polimerización más comunes en la extrusión reactiva son en masa, ya que en los procesos en solución, emulsión y/o suspensión no se tienen problemas con el incremento en la viscosidad.

En un proceso típico de extrusión reactiva, los reactivos son alimentados al extrusor, en donde son generalmente calentados, ya sea para fundirlos y poder empezar la reacción, si es que los reactivos están en forma sólida, o para aumentar la rapidez de reacción, si los polímeros ya están fundidos. La mezcla reactiva es transportada a través de diferentes segmentos del barril con diferentes grados de mezclado y diferentes flujos de energía, que llevan la reacción al grado de conversión deseado dentro de los límites del tiempo de residencia del propio extrusor. Después, la reacción puede ser frenada, o detenida, por enfriamiento o por adición de algún agente de terminación. Los productos secundarios volátiles o el exceso de reactivos pueden ser eliminados al final o mientras se esta llevando a cabo la reacción, en segmentos del barril que son cámaras de vacío. Enseguida, el polímero es forzado a través de un dado con una o varias aberturas. La geometría del dado es uno de los factores que determina la presión a la cual el polímero tiene que ser bombeado a lo largo del extrusor. Finalmente, el material que sale del dado es, por lo general, enfriado rápidamente por medio del contacto con algún fluido a baja temperatura, como agua.³

² Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 170.

³ Ibid.

Debido a su gran versatilidad, la mayoría de los reactores de extrusión poseen un barril intercambiable que tiene segmentos independientes que pueden ser calentados o enfriados individualmente dependiendo de las necesidades del proceso. Los husillos de estos reactores generalmente tienen secciones o configuraciones especiales. Pueden estar equipados con partes intercambiables para proporcionar diferentes tipos (o niveles) de mezclado y diferentes áreas superficiales de exposición.

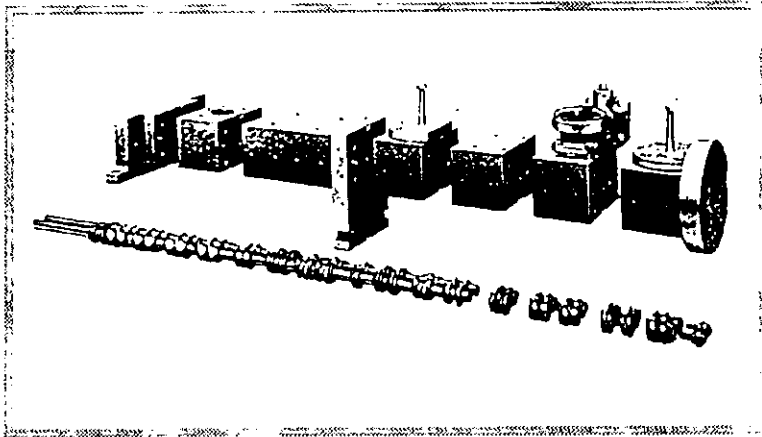


Figura 1.⁴

⁴ E. Martuscelli, C. Marchetta (Ed.). *NEW POLYMERIC MATERIALS: Reactive Processing and Physical Properties*. "Reactive Extrusion by Menges, G., Bartilla, T., Heidemeyer, P.". Proceedings of the International Seminar June 9-13 1986, Nápoles, Italia. VNU Science Press. Utrecht, The Netherlands, 1987. p.133.

También se pueden incluir bloques de 'amasado' para proporcionar un mezclado intenso, pues la mayor parte del mezclado, ya sea dispersivo o distributivo, se logra por medio estos elementos. El grado de mezclado que se obtiene puede ser de diferentes tipos e intensidades dependiendo de su configuración. En la siguiente figura se muestran las trayectorias de los diferentes tipos de bloques de amasado.

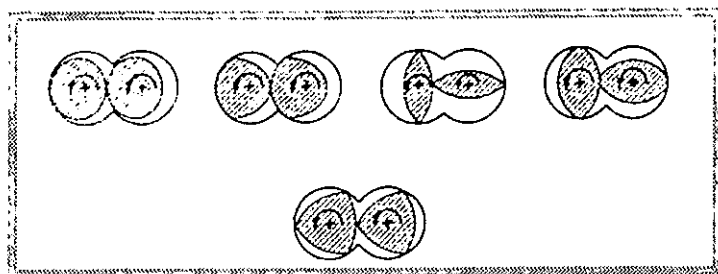


Figura 2.⁵

Existen bloques que contienen aberturas externas, en donde se pueden adicionar reactivos en diferentes puntos de la reacción. El tiempo de residencia de cada reactivo se puede controlar por la distancia entre su punto de inyección y el final del extrusor.

También se pueden eliminar productos secundarios mediante el uso de vacío en uno de los bloques del extrusor. Las diferencias de presión en el extrusor se controlan por medio de sellos de fundido que restringen el flujo del material antes y después de ese bloque.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

⁵ Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopédia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 177.

4.1.1. Conocer los Requerimientos de la Reacción

Para que se pueda llevar a cabo la polimerización, el extrusor debe ser capaz de realizar diferentes funciones como alimentación, fundido, mezclado intenso, reacción, terminación de la reacción, etc. La implementación de estas funciones y la definición de los parámetros de operación requieren de la consideración de ciertos requerimientos esenciales que determina la reacción.⁹

Generalmente no es posible utilizar extrusores comerciales para extrusión reactiva sin hacer modificaciones considerables. Para tener una operación óptima, el extrusor tiene que ser diseñado con base en conocimientos específicos del mecanismo de la reacción que se va a llevar a cabo. Se tienen que determinar numerosos parámetros tales como número de segmentos de barril, diámetro de barril, longitud del husillo, el diseño de los elementos del husillo en cada segmento del barril, localización de los venteos, control de los productos secundarios y reactivos en exceso, transferencia de calor, puntos de inyección de otros reactivos y catalizadores, control de la rapidez de alimentación, calidad de la alimentación, corrosión, terminación de la reacción, enfriamiento, formas del dado, analizadores a través del proceso, entre muchas otras cosas.¹⁰

⁹ E. Martuscelli, C. Marchetta (Ed.). NEW POLYMERIC MATERIALS: Reactive Processing and Physical Properties. "Reactive Extrusion by Menges, G., Bartilla, T., Heidemeyer, P.". Proceedings of the International Seminar June 9-13 1986, Nápoles, Italia. VNU Science Press. Utrecht, The Netherlands, 1987. p.138.

¹⁰ Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 171.

4.1.2. Consideraciones de Proceso

Las condiciones de temperatura típicas de operación de los reactores de extrusión son de 70 a 500°C. Aunque la temperatura puede variar a lo largo del extrusor, ésta no varía en más de 100°C entre segmentos adyacentes. Las presiones típicas en la extrusión reactiva son de 0 a 50 MPa (7250 psi). Los tiempos de residencia más comunes en este tipo de equipos son de 10 a 1200 s, que se determinan por medio del largo del extrusor, la rapidez de alimentación y la rapidez del husillo.¹¹

Existen parámetros de operación y de diseño que afectan directamente las condiciones del proceso. Esto se tiene que tomar muy en cuenta para poder establecer las condiciones requeridas por la reacción. Algunos parámetros de diseño, así como el número y la proximidad de los husillos, el número de canales, la profundidad de los canales y los ángulos de la hélices, tienen consecuencias importantes en condiciones claves del proceso, tales como la dinámica de mezclado, la relación interfacial de superficie contra volumen, y el tiempo de residencia.¹² Parámetros de operación, como el nivel de llenado del canal del extrusor puede ser establecido desde parcial (casi vacío) hasta completo (lleno) incorporando elementos en el husillo que puedan hacer que se retenga mayor o menor cantidad de líquido. Cuando se tiene un canal completo, el mezclado es

¹¹ Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, p. 171.

¹² Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. 1992. p. 246.

mucho mejor si se introducen sustancias de baja viscosidad, como reactivos líquidos, iniciadores o catalizadores, a un tiempo de reacción avanzado. Los canales parcialmente llenos son más apropiados para introducir reactivos sólidos o gases y también para ventilar productos secundarios volátiles o monómeros sin reaccionar, ya que se produce una mayor área superficial.

Las variables de proceso más importantes en los extrusores reactivos son las siguientes:

- Tiempo de residencia
- Requerimientos energéticos

4.1.2.1. TIEMPO DE RESIDENCIA

Como se mencionó anteriormente, los tiempos de residencia más usuales para reacciones en extrusores varían desde unos segundos hasta aproximadamente 20 min.¹³ Estos rangos se estiman no sólo considerando las posibilidades técnicas, sino también las posibilidades económicas; por ejemplo, un proceso con mayor tiempo de residencia que el establecido puede ser técnicamente posible, pero puede ser demasiado caro para ser una alternativa viable.

¹³ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. 1992. p. 246.

Como los tiempos de residencia pueden variar de un reactor discontinuo a un extrusor, se tienen que llevar a cabo pruebas en plantas piloto continuas para determinar el tiempo aproximado de reacción en un extrusor. Los tiempos de residencia en un reactor discontinuo son considerablemente mayores que en un extrusor; por ejemplo, una reacción que se lleva a cabo en un reactor discontinuo en cuatro horas, puede ser realizada perfectamente en un extrusor en un tiempo de diez minutos.¹⁴ Esto se debe al mezclado intenso que se produce dentro del extrusor, pues de esta manera se puede aumentar el contacto de los reactivos y disminuir así el tiempo de reacción.

Otra forma de disminuir los tiempos de reacción es adicionando agentes catalíticos que aumenten la rapidez de reacción. Sin embargo, aun hay un gran número de reacciones que no son lo suficientemente rápidas para que sea posible realizarlas en extrusores de escalas comerciales.

¹⁴ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. p. 204.

4.1.2.2. REQUERIMIENTOS ENERGÉTICOS

El consumo de energía en extrusores se puede dividir en sus elementos constituyentes como se muestra en la siguiente figura.¹⁵

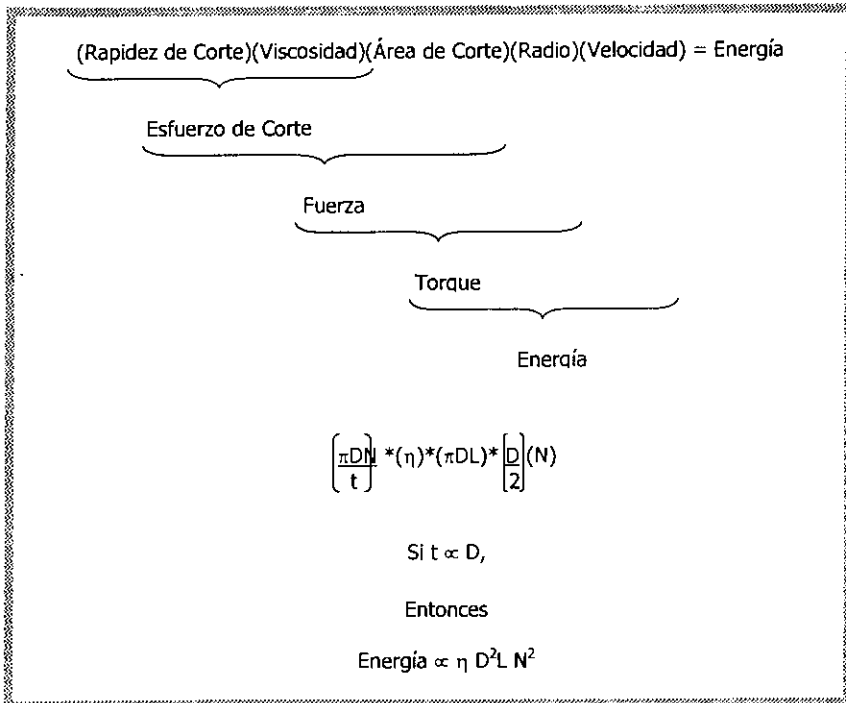


Figura 5.¹⁶

Donde (D) es el diámetro del barril, (L) es la longitud activa del barril, es decir la longitud que en realidad esta en contacto con el polímero, (N) es la velocidad del husillo y (η) la viscosidad del polímero.

¹⁵ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. 1992. p. 206.

¹⁶ Ibid, p. 205.

Como la viscosidad del polímero varía a lo largo del extrusor, se tiene que dividir el barril en varios segmentos conforme a la variación de viscosidad y tomar cada uno como segmentos independientes en donde la longitud (L) es la longitud del barril en la que el polímero tiene una cierta viscosidad. Estos segmentos independientes se suman para obtener un consumo de energía total debida al funcionamiento del extrusor.

En muchos procesos de extrusión reactiva el polímero se alimenta en fase sólida, en forma de gránulos o de polvo. Como la reacción no se puede llevar a cabo hasta que el polímero esté totalmente fundido, se tiene que introducir energía al sistema para fundirlo. Esta energía también se considera como consumo de energía y se puede obtener por medio de gráficas de energía existentes para cada polímero.

Finalmente, para obtener el consumo de energía total, se tiene que sumar la energía consumida por el funcionamiento del extrusor y la energía consumida para fundir el polímero alimentado.

4.1.2.2.1. Transferencia de Calor en el Extrusor

Muy poca información se ha publicado acerca de la transferencia de calor en los extrusores. Sin embargo, en los extrusores no se pueden llevar a cabo reacciones en las que se produzcan altos calores de reacción debido a que es muy difícil retirar este calor.

Las reacciones de polimerización por adición liberan tanto calor de reacción que generalmente no se llevan a cabo en extrusores. Esto se debe a que la energía que se libera cuando se rompen enlaces $RHC=CH_2$ para formar $RHC-CH_2$ es del orden de 16 a 20 kcal/mol y se incrementa al disminuir el peso molecular de R. Por ejemplo, el calor liberado para formar poliestireno es de aproximadamente 160 cal/g, pero el que se libera en la polimerización del acrilonitrilo y el polipropileno es de 350 y 480 cal/mol respectivamente. Si se tiene una capacidad calorífica promedio de 0.6 cal/(g K) en una polimerización adiabática, la temperatura se puede llegar a elevar hasta varios cientos de grados. Así, el producto polimérico deseado no se puede mantener y el peso molecular requerido no se puede alcanzar, a menos que la temperatura se pueda mantener bajo control.¹⁷

Las reacciones de condensación pueden ser buenas candidatas para la extrusión reactiva siempre y cuando su calor de reacción no sea muy elevado. En algunos casos, la vaporización y/o volatilización del producto secundario puede ayudar a reducir el calor de reacción y tener un mejor control de la temperatura.

Aparte del calor de reacción, los polímeros tienen coeficientes de transferencia de calor muy bajos, especialmente con respecto a la remoción de calor.

¹⁷ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. 1992. p. 205.

Una solución a esto puede ser reducir la temperatura del barril para enfriar el extrusor. Sin embargo, enfriar en exceso puede ser un serio problema ya que se reduce la viscosidad de la mezcla, disminuyendo la intensidad de mezclado; y crear la intensidad de mezclado adecuada puede introducir más energía al sistema.¹⁸

Por lo anterior, los procesos de extrusión reactiva que consisten en polimerizar monómeros son muy difíciles de llevar a cabo por los problemas que se tienen debido a la liberación de calor. Sin embargo, en la modificación de la cadena polimérica como las reacciones tipo graft, la formación de copolímeros a partir de polímeros, el apareamiento y entrecruzamiento, la degradación controlada y la funcionalización de polímeros y modificación de grupos funcionales es más frecuente el uso de extrusores ya que el calor de reacción no es tan grande.

4.1.3. Equipos de Extrusión Reactiva

En el proceso de extrusión reactiva, la alimentación generalmente es de forma sólida. Debido a que la reacción no ocurre hasta que el polímero está totalmente fundido, la función de la parte inicial del extrusor es la alimentación, el transporte y el fundido de los sólidos de alimentación. Después del fundido, se

¹⁸ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. p. 208.

produce el contacto del polímero con los reactivos, para llevar a cabo la reacción. Finalmente, si se requiere de volatilización de monómeros sin reaccionar o de productos secundarios, como se realiza por medio de vacío, el producto necesitará de una mayor presión para poder pasar a través del dado; por lo anterior, generalmente se incluyen dispositivos especiales en el husillo, como sellos, para aumentar la presión del producto final.¹⁹

Los extrusores que se utilizan para extrusión reactiva deben tener consideraciones de diseño especiales, con respecto a los extrusores convencionales, debido a que se lleva a cabo una reacción de polimerización dentro de ellos. Como el funcionamiento básico de los extrusores se analizó en el primer capítulo, aquí sólo se tratarán las consideraciones especiales de estos equipos.

4.1.3.1. EXTRUSORES DE MONOHUSILLO

Los extrusores de monohusillo se utilizan principalmente para polimerizaciones homogéneas, con reactivos miscibles entre sí, ya que proporcionan el mezclado suficiente para que se lleve a cabo la reacción.

¹⁹ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. 1992. p. 208.

4.1.3.2. EXTRUSORES DE DOBLE HUSILLO

Los extrusores de doble husillo se utilizan para reacciones heterogéneas, ya que proporcionan el mezclado intensivo necesario para hacer que reaccionen dos fases diferentes.

Este tipo de extrusores ha tenido una importancia creciente en los últimos años en el área de la formación de plásticos en forma reactiva debido a su capacidad superior de mezclado y su mejor control de la distribución del tiempo de residencia.²⁰ Estas dos características son también muy importantes en la extrusión reactiva.

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

Los extrusores de doble husillo, contrarrotantes, engranados y totalmente conjugados ofrecen características de rendimiento muy interesantes. Esta configuración característica hace que cada canal esté esencialmente sellado y separado de sus canales adyacentes, formando secciones en forma de "C". Así, el comportamiento del reactor se asemeja a un reactor de flujo pistón, en donde cada sección de la mezcla reacciona igualmente a lo largo del extrusor.²¹ Otra

²⁰ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. 1992. p. 213.

²¹ Ibid, p. 246.

característica importante es que se pueden generar altas presiones a bajas velocidades del husillo, que puede presentar beneficios especialmente en productos muy sensibles al calor o que tienen que forzarse por orificios muy pequeños.²²

Los extrusores contrarrotantes que no engranan, pueden ser ajustados con las hélices al mismo nivel, o intercaladas. Esto se muestra en la siguiente figura.

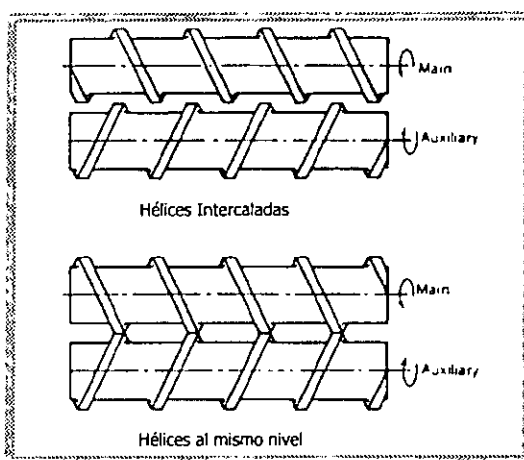


Figura 6.²³

Con las hélices intercaladas hay un mayor intercambio de material entre los dos husillos, y se produce un mezclado transversal mejorado, ya que existe una reorientación de las corrientes dentro del extrusor; también proporcionan un amplio volumen libre para que haya una interacción líquido-gas más efectiva. Este tipo de extrusores puede producir el doble del flujo máximo de un extrusor de

²² Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. 1992. p. 246.

²³ Kruder, George A. "Extrusion". Consultant Mt. Gilead, Ohio, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 6, p. 619.

monohusillo con la misma presión de descarga; que ayuda a producir un mayor flujo distributivo. Prácticamente no hay un límite con respecto a la longitud del barril con este tipo de extrusores, existen unidades con una L/D de 100 actualmente en operación.²⁴

Los extrusores de doble husillo, a diferencia de los extrusores de monohusillo que generalmente trabajan con el barril lleno y el flujo de alimentación es determinado por la velocidad del husillo, trabajan con el barril parcialmente lleno; lo que permite obtener un mayor grado de control de la velocidad del husillo, y por lo tanto del mezclado, independientemente del flujo de alimentación. Sin embargo, cuando se utilizan elementos de amasado, el mezclado es mucho más eficiente si se realiza con el barril totalmente lleno.

También tienen la ventaja de proporcionar un mezclado adicional debido a la interacción entre los husillos y se pueden utilizar tolvas de alimentación individuales para cada reactivo, evitando la necesidad del premezclado.²⁵

Existe una gran variedad de elementos de mezclado intercambiables, proporcionados por los fabricantes, para alcanzar una amplia gama de niveles de mezclado.

²⁴ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. 1992. p. 214.

²⁵ Ibid.

Con base en lo anterior, se puede decir que para poder seleccionar un equipo para un proceso de extrusión reactiva, se deben de considerar a fondo las necesidades del proceso y la capacidad del equipo.

4.2. VENTAJAS Y DESVENTAJAS

Cuando se realiza una reacción química dentro de un extrusor, generalmente el ambiente dentro del mismo es mucho más uniforme que en un reactor tubular, ya que por medio del mezclado, todas las porciones de la mezcla experimentan las mismas temperaturas y concentraciones a lo largo del extrusor.²⁶

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

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

²⁶ Nauman, E. Bruce. "Bulk Polymerization". Rensselaer Polytechnic Institute, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 2, p. 510.

Tienen también una gran similitud con los reactores de flujo pistón por su forma lineal. De esta manera, se pueden obtener conversiones muy altas a cortos tiempos de reacción.

Otra ventaja que tiene la extrusión reactiva es la gran versatilidad que tienen los extrusores. Como se mencionó anteriormente, se pueden tener segmentos independientes y husillos con configuraciones determinadas que permiten proporcionar las condiciones necesarias para una conversión óptima.

Los extrusores se han considerado adecuados para el procesamiento reactivo debido a varias capacidades inherentes que se muestran a continuación.²⁷

- Facilidad para preparar la mezcla fundida de la alimentación
- Excelente mezclado dispersivo y distributivo
- Control de temperatura
- Control sobre la distribución de tiempos de residencia
- Se pueden tener reacciones bajo presión
- Procesamiento continuo
- Se pueden tener diferentes etapas de reacción en diferentes segmentos del extrusor
- Se pueden remover los productos secundarios y el monómero no reaccionado
- Se pueden hacer modificaciones después de la reacción
- Se tiene una buena descarga de materiales viscosos

²⁷ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. p.203.

Existen desventajas en la extrusión reactiva que también son de gran importancia. Los tiempos de residencia que se tienen para una reacción en un extrusor son limitados y, esto, es generalmente una desventaja. Aunque el máximo tiempo de residencia es de aproximadamente de 30 min, el tiempo de residencia en extrusores comerciales con longitudes realistas es de 5 min.

Una reacción con una buena catálisis debe completarse en un tiempo aproximado de 1 a 5 min. Sin embargo, aunque la catálisis ayuda a reducir el tiempo de reacción, hay un gran número de reacciones que no son lo suficientemente rápidas como para llevarse a cabo en extrusores de escalas comerciales.

Otra desventaja es que en un proceso en fase fundida no se pueden obtener los beneficios que proporcionan los diferentes tipos de solventes. Estos beneficios pueden ser los efectos en rapidez de reacción y en la reacción en general observados cuando se cambia la polaridad del solvente, la habilidad de formación de puentes de Hidrógeno, el punto de ebullición, etc. También se puede afectar la transferencia de calor ya que ésta no es tan eficiente en fase fundida como lo es en fase acuosa. Sin embargo, como existe una alta relación entre la superficie y el volumen de la mezcla reactiva, los problemas de transferencia de calor se pueden evitar fácilmente.

Como ya se dijo anteriormente, la transferencia de calor en un extrusor es muy limitada; se puede decir que los extrusores casi funcionan adiabáticamente y

que cualquier calor producido por la reacción, o por la disipación de energía del extrusor, tiene que ser absorbido por el polímero.

Las limitaciones de los extrusores cuando se utilizan como reactores poliméricos se atribuyen a:²⁸

- La dificultad para manejar altos calores de reacción
- El alto costo cuando se necesitan largos tiempos de reacción

El mayor problema técnico que se presenta al diseñar extrusores para extrusión reactiva es la posibilidad de mantener bajas las temperaturas de reacción. El mayor problema económico es proporcionar un tiempo de residencia adecuado a un costo razonable.

²⁸ Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Features of Extruder Reactors. Hanser Publishers. New York. 1992. p. 204.

Capítulo 5

ALGUNOS TRABAJOS REPORTADOS SOBRE EXTRUSIÓN REACTIVA

Como última parte de esta tesis, considero importante hacer mención de los últimos trabajos publicados sobre extrusión reactiva, ya que nos darán una idea del uso y las aplicaciones que se le están dando en la práctica a este proceso. La mayoría, si no es que todos, los trabajos publicados describen la compatibilización de mezclas reactivas vía extrusión reactiva. Esto se debe a los grandes beneficios y a las múltiples aplicaciones que se le han dado a este tipo de polímeros.

5.1. IMPORTANCIA DE LAS MEZCLAS POLIMÉRICAS

Como se mencionó anteriormente, las mezclas poliméricas adquieren mayor importancia día a día, debido a que tienen buenos desempeños en aplicaciones en las que los polímeros por sí mismos no satisfacen todos los requerimientos.

Los expertos han afirmado en múltiples ocasiones que el futuro de la industria del plástico no se encaminará hacia la producción de polímeros totalmente nuevos, sino más bien hacia el desarrollo de mezclas poliméricas.¹ Muchos productores de plásticos y diseñadores de polímeros están desarrollando nuevas mezclas poliméricas porque ofrecen alternativas más convenientes y

¹ Salomone, Joseph C. (Ed.). POLYMERIC MATERIALS ENCYCLOPEDIA: Reactive Processing, Thermoplastics. CRC Press Inc. New York, USA, 1996. Vol. 10, p. 7398.

económicas. Por esto, las mezclas de polímeros equivalen a un 30% del volumen anual de polímeros sintéticos producidos y el consumo de mezclas poliméricas incrementa a una velocidad del 9% por año.²

5.2. TRABAJOS PUBLICADOS

A continuación, se describirán los últimos trabajos publicados acerca de la compatibilización de mezclas poliméricas vía extrusión reactiva. Como este campo es muy amplio y la variedad de polímeros es muy grande, nos centraremos en las poliolefinas, principalmente polipropileno (PP), polietilentereftalato (PET) y copolímero modificado de etileno-propileno-dieno (EPDM), ya que son de gran importancia industrial y de consumo.

- COMPATIBILIZACIÓN *IN SITU* DE POLIOLEFINA Y POLIESTIRENO UTILIZANDO ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS VÍA EXTRUSIÓN REACTIVA.³

En un estudio preliminar hecho por Yi-Jun Sun, et. all., se encontró que se pueden formar copolímeros de polietileno (PE) injertados con poliestireno (PS) por medio de una alquilación de Friedel-Crafts en los anillos de PS.

² Salomone, Joseph C. (Ed.). POLYMERIC MATERIALS ENCYCLOPEDIA: Reactive Processing, Thermoplastics. CRC Press Inc. New York, USA, 1996. Vol. 10, p. 7398.

³ Sun, Yi-Jun, Willemse, Richard J.G., Liu, T.M. y Baker, Warren E., del Departamento de Química de la Universidad de Queen's, Ontario, Canadá. COMPATIBILIZACIÓN *IN SITU* DE POLIOLEFINA Y POLIESTIRENO UTILIZANDO ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS VÍA EXTRUSIÓN REACTIVA. Elsevier Science, Polymer Vol. 39, No. 11, pp. 2201-2208, 1998.

En este trabajo, se realizó una compatibilización *in situ* de una poliolefina (PP) y PS. Como se habían mezclado antes PE/PS y PP/PS en presencia de $AlCl_3$, el objetivo era utilizar el PS como agente compatibilizante para realizar esta mezcla.

Se utilizó un extrusor de monohusillo marca HaakeBuchler System 40, con diámetro de 25 mm. Se realizaron dos pruebas, con dos husillos diferentes, uno corto y uno largo, el largo con una configuración igual a la del corto pero se le adicionó una sección de mezclado.

Sólo se realizaron las mezclas de PE/PS y PP/PS y se concluyó que se observó compatibilidad y grandes aumentos en la elongación. También se observó que existe una competencia entre la formación de injertos y la degradación del PS.

- PREPARACIÓN DE POLIESTIRENO FUNCIONALIZADO POR EXTRUSIÓN REACTIVA Y SU MEZCLA CON POLIAMIDA 6.⁴

En este trabajo, Won Ho Jo et. all. injertaron anhídrido maléico a poliestireno por extrusión reactiva en presencia de un iniciador por radicales libres.

Después, los poliestirenos funcionalizados se mezclaron con poliamida 6 y se estudió el efecto de las unidades de anhídrido maléico en la compatibilidad del

⁴.- Jo, Won Ho y Park, Chan Dong, del Departamento de Fibras y Ciencia de Polímeros de la Universidad Nacional de Seúl, Corea y Lee, Moo Sung del Departamento de Ingeniería Textil de la Universidad Nacional de Chonnam en Kwangju, Corea. PREPARACIÓN DE POLIESTIRENO FUNCIONALIZADO POR EXTRUSIÓN REACTIVA Y SU MEZCLA CON POLIAMIDA 6. Elsevier Science, Polymer, Vol. 37, No. 9 1996.

sistema, midiendo morfología y propiedades tensiles y reológicas.

La funcionalización del poliestireno y la mezcla con poliamida se realizaron en un extrusor de doble husillo de marca Brabender con temperaturas, tiempos de reacción y velocidad del husillo determinadas y constantes.

Se observó un cambio significativo en la morfología y en las propiedades tensiles y reológicas de la mezcla con menos del 1% de anhídrido maléico, lo que fue una señal de compatibilización.

- CARBOXILACIÓN DE PP POR EXTRUSIÓN REACTIVA CON PERÓXIDOS FUNCIONALIZADOS.⁵

En este trabajo, Laurent Assoun et. all. hicieron reaccionar cantidades variables de peróxido funcionalizado con polipropileno.

Las mezclas de PP y peróxidos funcionalizados se realizaron en un extrusor de doble husillo contrarrotante marca Haake Rheochord 90. El equipo tenía tres zonas de mezclado, cada una con temperaturas específicas; la velocidad del husillo era de 15 RPM y el tiempo de residencia fue de 7 min. Las muestras se extruyeron en una atmósfera de nitrógeno.

⁵ Assoun, Laurent, Manning, Steven C. y Moore, Robert B. del Departamento de Ciencia de Polímeros de la Universidad del Sur de Mississippi, USA. CARBOXILACIÓN DE PP POR EXTRUSIÓN REACTIVA CON PERÓXIDOS FUNCIONALIZADOS. Elsevier Science, Polymer Vol. 39, No. 12, 1998.

Se encontró que variaciones sistemáticas de la estructura molecular de los peróxidos afectaban significativamente la eficiencia de la formación de injertos y el proceso de degradación del polímero.

- MEZCLAS DE POLIPROPILENO Y HULE: EL EFECTO DE LAS PROPIEDADES DE MATRIZ EN EL COMPORTAMIENTO DE IMPACTO.⁶

A. Van der Wal, et. all. estudiaron el efecto de las propiedades de matriz, como la cristalinidad y el peso molecular, en el comportamiento de impacto del PP-EPDM. Se determinó la resistencia al impacto en función de la temperatura.

El mezclado reactivo se realizó en un extrusor de doble husillo corrotante de marca Berstorff.

Se encontró que al incrementar la temperatura, ocurrió una transición que opacó el material y el peso molecular de la matriz disminuyó al tratar la mezcla de PP/EPDM de alto peso molecular con peróxido. Se concluyó que el tratamiento con peróxido es un método efectivo para preparar mezclas con un índice de flujo fundido alto, pequeño tamaño de partícula y una buena ductibilidad.

⁶ Van der Wal, A., Mulder, J.J., Oderkerk, J. y Gaymans, R.J., del Departamento de Tecnología Química de la Universidad de Twente, Enschede, Holanda. MEZCLAS DE POLIPROPILENO Y HULE: EL EFECTO DE LAS PROPIEDADES DE MATRIZ EN EL COMPORTAMIENTO DE IMPACTO. Elsevier Science, Polymer Vol. 39 No. 26, 1998.

- LA COMPATIBILIZACIÓN DE MEZCLAS PET/ HDPE A TRAVÉS DE UNA CLASE NUEVA DE COPOLIÉSTERES.⁷

En este trabajo, T.L. Dimitrova, et. all. tratan de compatibilizar PET y poliestireno de alta densidad (HDPE) para obtener mezclas con buenas propiedades mecánicas. Se utilizaron diferentes agentes compatibilizantes como elastómero de anhídrido maléico y algunos materiales nuevos que contenían polietileno injertado con poliéster.

Las mezclas se prepararon en extrusores de doble husillo engranado y contrarrotante marca Brabender modelo 42/7. La temperatura del cabezal era de 260°C y el tiempo de residencia promedio de 60-90s. El producto extruido se pasaba a través de rodillos refrigerantes para obtener una rapidez de enfriamiento constante.

Se concluyó que los dos agentes compatibilizantes es decir, el elastómero funcionalizado y la nueva clase de polímeros, mejoraron drásticamente la morfología, haciendo las mezclas más homogéneas, y la ductibilidad de la mezcla.

⁷ Dimitrova, T.L. y F.P., La Mantia del Departamento de Ingeniería Química de Procesos y de Materiales de la Universidad de Palermo, Italia, Pilati, F., del Departamento de Química de la Universidad de Modena, Italia, Toselli, M., del Departamento de Química Aplicada y Ciencia de Materiales de la Universidad de Boloña, Italia y Valenza, A. y Visco, A., del Departamento de Química Industrial e Ingeniería Química de la Universidad de Messina en Italia. LA COMPATIBILIZACIÓN DE MEZCLAS PET/ HDPE A TRAVÉS DE UNA CLASE NUEVA DE COPOLIÉSTERES. Elsevier Science. Vol. 41, No. 1. pp. 4817-4824, Febrero del 2000.

- PROCESAMIENTO REACTIVO DE PET MODIFICADO CON ADITIVOS MULTIFUNCIONALES DE BASE EPÓXICA.⁸

S. Japon, et. all. analizaron el uso de aditivos multifuncionales de base epóxica para incrementar la fuerza de fundido del PET con el propósito de producir espumas de PET por extrusión.

Se utilizó una resina de TGDDM para investigar el efecto de la concentración del aditivo en la conversión .

El experimento se realizó en un extrusor de doble husillo corrotante de marca PRISM TSE 16.

Se encontró que este aditivo produce una aumento en el peso molecular promedio en z y la formación de grandes ramificaciones; esto dio como resultado un aumento en la viscosidad intrínseca del PET modificado.

⁸ Japon, S, Boogh, L., Leterrier, Y. y Manson, J-A.E., del Laboratorio de Tecnología de Compuestos y Polímeros en la Escuela Federal Politécnica de Lausanne en Suecia. PROCESAMIENTO REACTIVO DE PET MODIFICADO CON ADITIVOS MULTIFUNCIONALES DE BASE EPÓXICA. Elsevier Science, Polymer Vol. 41, 2000.

- ESTRUCTURA Y REOLOGÍA DE PET RECICLADO MODIFICADO POR EXTRUSIÓN REACTIVA.⁹

En este trabajo, realizado por L. Incarnato, et. all., se utilizó dianhídrido pirometílico (PMDA) como agente de extensión de cadena para aumentar el peso molecular del PET reciclado proveniente de residuos industriales.

Se utilizaron diferentes porcentajes de PMDA para investigar su efecto en la estructura molecular del PET. La mezcla de PET/PMDA se realizó en un extrusor de tipo GIMAC (D=12 mm, L/D=20). El tiempo de residencia y la efectividad del mezclado eran determinados por la velocidad del husillo.

Se encontró que con una cantidad de PMDA entre 0.5 y 0.75% se incrementó el peso molecular y se disminuyó la polidispersidad y el fenómeno de ramificación. Se concluyó que este mecanismo puede hacer que el PET reciclado sea adecuado para la formación de películas y procesos de moldeo.

⁹ Incarnato, L., Scarfato, P. y Di Maio, L., del Departamento de Química e Ingeniería en Alimentos de la Universidad de Salerno en Italia. ESTRUCTURA Y REOLOGÍA DE PET RECICLADO MODIFICADO POR EXTRUSIÓN REACTIVA. Elsevier Science, Polymer, Vol. 41, 2000.

- FUNCIONALIZACIÓN DE POLIPROPILENO ISOTÁCTICO CON ANHÍDRIDO MALÉICO POR EXTRUSIÓN REACTIVA: MECANISMO DE INJERCIÓN EN ESTADO FUNDIDO.¹⁰

En este estudio Dean Shi, et. all., analizaron las estructuras químicas y los parámetros moleculares de materiales injertados de PP y anhídrido maléico por extrusión reactiva.

Las muestras se prepararon en un extrusor de doble husillo corrotante 'hecho en casa'. El diámetro de los husillos era de 30 mm y la L/D de 44, siendo ésta 24 en la zona de mezclado y 16 para la de fundido. El barril estaba dividido en once segmentos que se calentaban independientemente dependiendo de los requerimientos de la reacción.

Se encontró que la homopolimerización del anhídrido maléico no puede ocurrir dentro de las condiciones de proceso establecidas y se propone un mecanismo modificado para realizar el injerto.

¹⁰ Shi, Dean, Yang, Jinghui, Yao, Zhanhai, Wang, Yong, Huang, Hongliang, Jing, Wu y Yin, Jinghua, del Laboratorio de Física y Química de los Polímeros en el Instituto de Química Aplicada de Changchun, de la Academia de Ciencia de China, en Changchun, China y Giovanna Costa del Instituto de Estudios Químico-físicos de Macromoléculas Sintéticas y Naturales en Génova, Italia. **FUNCIONALIZACIÓN DE POLIPROPILENO ISOTÁCTICO CON ANHÍDRIDO MALÉICO POR EXTRUSIÓN REACTIVA: MECANISMO DE INJERCIÓN EN ESTADO FUNDIDO.** *Elsevier Science, Polymer Vol. 42, 2001.*

- EFECTO DE LA ADICIÓN DE MONÓMEROS MULTIFUNCIONALES AL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA DE MEZCLAS DE PP/ PS.¹¹

Xie, Xu-ming, et. all. estudió la compatibilización de mezclas de PP/ PS en presencia de peróxido de dicumilo (DCP).

Las mezclas de PP/PS/DCP con varios monómeros multifuncionales se prepararon en un extrusor de doble husillo con un diámetro de 30 mm y una L/D de 25, a una velocidad de 30 RPM's.

Se encontró que, en comparación con el proceso de extrusión normal, la extrusión reactiva redujo considerablemente el tamaño de partícula de la fase dispersa debido a la formación de copolímeros injertados de PP y PS. La presencia de monómeros multifuncionales evitaron eficientemente la degradación del PP.

¹¹ Xiao, Xie, Xu-ming y Zheng, del Laboratorio de Materiales Avanzados del Departamento de Ingeniería Química en el Instituto de Ciencia de Polímeros e Ingeniería en la Universidad de Tsinghua, Beijing, China. EFECTO DE LA ADICIÓN DE MONÓMEROS MULTIFUNCIONALES AL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA DE MEZCLAS DE PP/ PS. Elsevier Science, Materials and Design 22 Vol. 11, No. 14, 2001.

- COMPATIBILIZANTE/ MODIFICADOR DE IMPACTO PARA MEZCLAS DE POLIPROPILENO Y POLIETILENO POR EXTRUSIÓN REACTIVA.¹²

El PP y el PS son algunos de los polímeros que se producen en mayor cantidad actualmente. Su proceso de reciclado es bastante caro debido a que estos dos polímeros se tienen que separar para poder ser reciclados individualmente. El propósito de este trabajo, realizado por Dominic A. Berta, et. al. es compatibilizar, por medio de extrusión reactiva, los dos polímeros antes mencionados, para formar una mezcla polimérica con propiedades mejoradas, que se pueda utilizar en la industria. De esta manera, se podría producir esta mezcla a partir del reciclaje de estos dos materiales juntos, ahorrándose el costoso proceso de separación.

Este artículo no tiene especificaciones del equipo utilizado ni de las condiciones de proceso. Sólo menciona que se utilizó un extrusor de doble husillo.

Se concluye que por medio del peróxido, y ciertos compuestos de azufre, se pueden compatibilizar mezclas incompatibles de poliolefinas, como polipropileno, y polietileno. Las propiedades, como resistencia al impacto, flexibilidad o fatiga y elongación, mejoran notablemente cuando se adicionan compatibilizantes.

¹² Por Dominic A. Berta, Científico Principal en Poliolefinas Montell, USA.

CONCLUSIONES

El aspecto más importante del desarrollo de reacciones químicas comerciales, es el diseño de un reactor que asegure una reacción completa y eficiente con las menores reacciones secundarias y/o productos no deseados,¹ al menor costo posible. Últimamente, se ha reportado el uso de todo tipo de equipos de procesamiento para llevar a cabo reacciones de polimerización y modificaciones químicas en polímeros. Estos equipos incluyen mezcladores discontinuos, equipos de amasado, extrusores de monohusillo y de doble husillo, entre otros.² Esto se debe a los grandes beneficios que se obtienen en algunos procesos, en comparación con los reactores poliméricos convencionales.

Entre todos estos equipos, el extrusor de doble husillo ha tenido una gran aceptación para llevar a cabo este tipo de reacciones debido a su flexibilidad en el diseño y a su habilidad de integrar pasos posteriores de procesamiento para el plástico producido. Este equipo proporciona importantes condiciones de reacción y de proceso incluyendo un manejo extraordinario de materiales con grandes diferencias en viscosidad, una transferencia de masa muy eficiente y una transferencia de calor aceptable, tiempos de reacción variables para cada reactivo, eliminación de reactivos excedentes o de productos secundarios y la posibilidad de

¹ Joseph C. Ed. Salomone. POLYMERIC MATERIALS ENCYCLOPEDIA: Reactive Processing, Thermoplastics. CRC Press, Inc. USA, NY. 1996. Vol.10, p. 7399.

² Ibid.

incluir diferentes zonas de reacción, que proporcionan diferentes condiciones dependiendo de las necesidades momentáneas del proceso.

El reactor de extrusión es un proceso continuo que, comparado con los reactores discontinuos, ofrece ventajas económicas y también en las características del producto final. Aunque los reactores discontinuos ofrezcan la inigualable capacidad de poder tener tiempos de reacción infinitos, tienen el gran inconveniente de proporcionar transferencias de masa y energía muy pobres cuando se trabaja con materiales muy viscosos o en grandes cantidades; esto se puede afirmar también para el caso de los reactores continuos.

Existe un gran número de características que hacen considerar el proceso de extrusión reactiva como un proceso viable para la producción de mezclas poliméricas. Actualmente, el costo del desarrollo de polímeros totalmente nuevos es muy elevado; además se pueden tener ciclos de producción más cortos. Como ya se tiene un amplio conocimiento de las propiedades y los atributos de producción de las resinas base, se pueden diseñar procesos para obtener materiales con propiedades 'hechas a la medida'.

Los problemas técnicos involucrados en este proceso radican en que las propiedades finales de los materiales son altamente sensibles a las variables de proceso, tales como temperatura, tiempo de residencia, velocidad de corte y diseño del husillo; estas propiedades también dependen del peso molecular del polímero inicial y de la miscibilidad de la mezcla polimérica.

Hoy en día, una gran cantidad de grupos académicos se está enfocando hacia el desarrollo de reactores de extrusión y las tecnologías existentes, que son propiedad de empresas, están siendo reveladas. Continuamente se diseñan extrusores de doble husillo para llevar a cabo reacciones de polimerización y se desarrollan nuevas tecnologías de soporte para este proceso.³ Las compañías que producen equipos de procesamiento de plásticos están también diseñando equipo para reacciones químicas, ofreciendo diversas opciones para el diseño del proceso. También las compañías que producen equipos de soporte para extrusores se están enfocando a las necesidades de los reactores de extrusión y están introduciendo productos nuevos continuamente.⁴ Al mismo tiempo, ha habido grandes avances en sistemas de monitoreo para todo el proceso de polimerización y compañías dedicadas a esto están produciendo una amplia variedad de productos nuevos y más especializados. Se están diseñando nuevas herramientas analíticas especialmente para extrusores de doble husillo, como estudios reológicos y espectroscopías de infrarrojo, para evaluar las propiedades de la mezcla en el transcurso del proceso. Todo esto con el propósito de obtener materiales más consistentes y uniformes en reactores de extrusión.

Como ingeniero químico, es importante saber seleccionar un extrusor considerándolo como un reactor químico y no como un equipo de procesamiento de un polímero ya formado. La clave para diseñar un proceso de extrusión

³ Joseph C. Ed. Salomone. POLYMERIC MATERIALS ENCYCLOPEDIA: Reactive Processing, Thermoplastics. CRC Press, Inc. USA, NY. 1996. Vol.10, p. 7400.

⁴ Ibid, p. 7401.

reactiva adecuado, radica en el pleno conocimiento de la cinética de reacción, de los requerimientos de ésta y de las capacidades y características de los equipos de extrusión disponibles. Se trata de hacer un análisis integral para diseñar un proceso efectivo dentro de los límites de tiempo establecidos por el equipo.

Los puntos clave que se necesitan considerar para obtener un proceso de extrusión reactiva eficiente, se pueden resumir de la siguiente manera. Primero, la reacción química debe tener una energía de activación lo suficientemente baja para que se pueda realizar bajo las condiciones deseadas de extrusión. Esto no es un problema para la mayoría de los materiales termoplásticos disponibles, pero si se tienen reacciones muy lentas, en las que es necesario utilizar aditivos, la temperatura del proceso no puede ser mayor a la de la degradación de éstos materiales. En segunda, siempre se debe tener el suficiente grado de mezclado para que los reactivos puedan estar en contacto y reaccionar adecuadamente. Los extrusores de doble husillo se utilizan en reacciones heterogéneas porque se necesita un mezclado mucho más intenso que el necesario en las reacciones homogéneas, en las cuales un extrusor de monohusillo proporciona el mezclado suficiente. Como tercer punto, se puede establecer que las reacciones deben llevarse a cabo en su totalidad dentro del tiempo de residencia del extrusor. Y finalmente, debe haber una eliminación efectiva de los reactivos no reaccionados y de los productos secundarios no deseados.

Por último, se puede decir que la extrusión reactiva es realmente un proceso muy efectivo que presenta grandes alternativas para algunas reacciones

GLOSARIO

ABS – Copolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno

DCP – Peróxido de Dicumilo

DSC – Calorimetría Diferencial de Barrido

EP – Copolímero de Etileno-Propileno

EPDM – Copolímero Modificado de Etileno-Propileno-Dieno

HDPE – Poliestireno de Alta Densidad

HIPS – Poliestireno de Alto Impacto

LDPE – Poliestireno de Baja Densidad

PET – Polietilentereftalato

PMDA – Dianhídrido Pirometílico

PMMA – Polimetilmetacrilato

PP – Polipropileno

RPS – Poliestireno Reactivo

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Assoun, Laurent, Manning, Steven C. y Moore, Robert B. del Departamento de Ciencia de Polímeros de la Universidad del Sur de Mississippi, USA. CARBOXILACIÓN DE PP POR EXTRUSIÓN REACTIVA CON PEROXIDOS FUNCIONALIZADOS. Elsevier Science, Polymer Vol. 39, No. 12, 1998.
- 2.- Berins, Michael L. SPI PLASTICS ENGINEERING HANDBOOK. Chapman & Hall. New York, USA. Quinta Edición, 1991. pp. 79-132.
- 3.- Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, pp. 169-187.
- 4.- Carlsson, D.J. y Wiles, D.M. "Degradation". National Research Council of Canada, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 4, pp. 630-653.
- 5.- Dimitrova, T.L. y F.P., La Mantia del Departamento de Ingeniería Química de Procesos y de Materiales de la Universidad de Palermo, Italia, Pilati, F., del Departamento de Química de la Universidad de Modena, Italia, Toselli, M., del Departamento de Química Aplicada y Ciencia de Materiales de la Universidad de Boloña, Italia y Valenza, A. y Visco, A., del Departamento de Química Industrial e Ingeniería Química de la Universidad de Messina en Italia. LA COMPATIBILIZACIÓN DE MEZCLAS PET/ HDPE A TRAVÉS DE UNA CLASE NUEVA DE COPOLIÉSTERES. Elsevier Science. Vol. 41, No. 1. pp. 4817-4824, Febrero del 2000.
- 6.- Dreyfuss, P. y Quirk, R.P. "Graft Copolymers". Michigan Molecular Institute y University of Akron, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 7, pp. 551-565.
- 7.- Elvers, B., Hawkins, S., Schulz, G. ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. Editorial VCH Publishers, Alemania. Quinta Edición, 1992. Vol. A21, pp. 342-345.
- 8.- Fox, Daniel W. y Allen, Richard B. "Compatibility". General Electric Company, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF

POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 3, pp. 758-774.

9.- Incarnato, L., Scarfato, P. y Di Maio, L., del Departamento de Química e Ingeniería en Alimentos de la Universidad de Salerno en Italia. ESTRUCTURA Y REOLOGÍA DE PET RECICLADO MODIFICADO POR EXTRUSIÓN REACTIVA. Elsevier Science, Polymer, Vol. 41, 2000.

10.- Japón, S., Boogh, L., Leterrier, Y. y Manson, J-A.E., del Laboratorio de Tecnología de Compuestos y Polímeros en la Escuela Federal Politécnica de Lausanne en Suecia. PROCESAMIENTO REACTIVO DE PET MODIFICADO CON ADITIVOS MULTIFUNCIONALES DE BASE EPÓXICA. Elsevier Science, Polymer Vol. 41, 2000.

11.- Jaques Roovers "Branched Polymers". Division of Chemistry of the National Research Council of Canada, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 2, pp.478-495.

12.- Jo, Won Ho y Park, Chan Dong, del Departamento de Fibras y Ciencia de Polímeros de la Universidad Nacional de Seúl, Corea y Lee, Moo Sung del Departamento de Ingeniería Textil de la Universidad Nacional de Chonnam en Kwangju, Corea. PREPARACIÓN DE POLIESTIRENO FUNCIONALIZADO POR EXTRUSIÓN REACTIVA Y SU MEZCLA CON POLIAMIDA 6. Elsevier Science, Polymer, Vol. 37, No. 9 1996.

13.- Kruder, George A. "Extrusion". Consultant Mt. Gilead, Ohio, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 6, pp. 571-629.

14.- Lapidus L., Amundson NR. (Ed.). CHEMICAL REACTOR THEORY, A Review. Editorial Prentice Hall, USA, 1977. pp. 532-577.

15.- Levy, S., Carley, J.F. (Ed.). PLASTICS EXTRUSION TECHNOLOGY HANDBOOK. Industrial Press Inc. USA. 2º Edición, 1989. p. 1-95 y 347-350.

16.- Martuscelli, E., Marchetta, C. (Ed.). NEW POLYMERIC MATERIALS: Reactive Processing and Physical Properties. "Reactive Extrusion by Menges, G., Bartilla, T., Heidemeyer, P.". Proceedings of the International Seminar June 9-13 1986, Nápoles, Italia. VNU Science Press. Utrecht, The Netherlands, 1987. p.129-149.

17.- Nauman, E. Bruce. "Bulk Polymerization". Rensselaer Polytechnic Institute, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF

- POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 2, pp. 500-514.
- 18.- Ramos de Valle, Luis Francisco. EXTRUSIÓN DE PLÁSTICOS: Principios Básicos. Editorial Limusa, México D.F. 1993, p. 69-153.
- 19.- Rubin, Irvin I. HANDBOOK OF PLASTIC MATERIALS AND TECHNOLOGY. Wiley Interscience, John Wiley and Sons. New York, USA, 1990. p. 1179-1213.
- 20.- Salomone Joseph C. Ed. POLYMERIC MATERIALS ENCYCLOPEDIA: Reactive Processing, Thermoplastics. CRC Press, Inc. USA, NY. 1996. Vol.10, pp. 7392-7402.
- 21.- Shi, Dean, Yang, Jinghui, Yao, Zhanhai, Wang, Yong, Huang, Hongliang, Jing, Wu y Yin, Jinghua, del Laboratorio de Física y Química de los Polímeros en el Instituto de Química Aplicada de Changchun, de la Academia de Ciencia de China, en Changchun, China y Giovanna Costa del Instituto de Estudios Químico-físicos de Macromoléculas Sintéticas y Naturales en Génova, Italia. FUNCIONALIZACIÓN DE POLIPROPILENO ISOTÁCTICO CON ANHÍDRIDO MALÉICO POR EXTRUSIÓN REACTIVA: MECANISMO DE INJERCIÓN EN ESTADO FUNDIDO. *Elsevier Science, Polymer Vol. 42, 2001.*
- 22.- Sun, Yi-Jun, Willemse, Richard J.G., Liu, T.M. y Baker, Warren E., del Departamento de Química de la Universidad de Queen's, Ontario, Canadá. COMPATIBILIZACIÓN IN SITU DE POLIOLEFINA Y POLIESTIRENO UTILIZANDO ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS VÍA EXTRUSIÓN REACTIVA. *Elsevier Science, Polymer Vol. 39, No. 11, pp. 2201-2208, 1998.*
- 23.- Tarmy, Barry L. "Reactor Technology". Exxon Research and Engineering Company, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 14, pp. 190-234.
- 24.- Throne, James L. PLASTICS PROCESS ENGINEERING: Polymerization Reactor Design and Control. Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 1979. pp. 97-199.
- 25.- Tirrell, David A. "Copolimerization". University of Massachusetts, de la encyclopedia Mark, Bikales, Overberger, Menges. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. John Wiley & Sons. USA. Segunda Edición, 1985. Vol. 4, pp. 192-230.
- 26.- Van der Wal, A., Mulder, J.J., Oderkerk, J. y Gaymans, R.J., del Departamento de Tecnología Química de la Universidad de Twente, Enschede, Holanda.

MEZCLAS DE POLIPROPILENO Y HULE: EL EFECTO DE LAS PROPIEDADES DE MATRIZ EN EL COMPORTAMIENTO DE IMPACTO. Elsevier Science, Polymer Vol. 39 No. 26, 1998.

27.- Xanthos, M. REACTIVE EXTRUSION: Principles and Practice. Hanser Publishers. New York., 1992. pp. 75-274.

28.- Xiao, Xie, Xu-ming y Zheng, del Laboratorio de Materiales Avanzados del Departamento de Ingeniería Química en el Instituto de Ciencia de Polímeros e Ingeniería en la Universidad de Tsinghua, Beijing, China. EFECTO DE LA ADICIÓN DE MONÓMEROS MULTIFUNCIONALES AL PROCESO DE EXTRUSIÓN REACTIVA DE MEZCLAS DE PP/ PS. Elsevier Science, Materials and Design 22 Vol. 11, No. 14, 2001.

29.- <http://cdf.gatech.edu/research/polymerizationreaction.html>

30.- <http://www.fibersource.com/f-tutor/history.html>

31.- <http://es.epa.gov/oeca/sector/sectornote/pdf/resfibsnp1.pdf>

PLASTIC RESIN AND MANMADE FIBER

Sector Notebook

EPA/310/R-97/008

EPA Office Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Plastic Resin Manmade Fiber Industries

Sept. 1997.

Office of Compliance, U.S. Environmental Protection Agency.