



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“FUNCIONALIZACIÓN Y COMPATIBILIZACIÓN
DE POLIOLEFINAS VÍA EXTRUSIÓN REACTIVA”

TRABAJO MONOGRÁFICO
DE ACTUALIZACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
VILCHIS DURÁN JOSÉ FERNANDO



MÉXICO, D.F.

AÑO 2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Todo el esfuerzo por querer sacar la carrera, primeramente se lo quisiera agradecer a Mi Madre. Mamá tu fuiste el pilar de mi educación, eres quien más creyó en mi para poder sacar esta carrera, nunca me pediste una muestra de que si iba bien o mal en la escuela, tu confiaste con los ojos cerrados en mi y eso te lo agradezco mucho por que me ayudo a caminar por mi mismo, a elegir mis propias decisiones, equivocándome en algunas veces pero, supe afrontarlas y me levante gracias a los principios que me enseñaste, no olvidando tus plegarias que también fueron de mucho bien. Por esto y por mucho más, gracias Mamá.

Otras personas a quien también les quisiera dedicar este trabajo, sería a mis apreciados abuelitos, (Papá Lúpe y Mamá Chuy) quienes en estos momentos están en algún lugar del cielo y ya no están con nosotros. Ustedes me ayudaron muchísimo a cada momento, Papá Lupe, tú primero que nadie me enseñaste a leer y a escribir, me llevaste a la escuela hasta donde Dios te dio las fuerzas para poderme llevar, me cuidaste y estuviste al pendiente de mi hasta que Dios te dio licencia de estar aquí con nosotros. Mamá Chuy, siempre estabas al tanto de que hiciera la tarea, y que siempre estuviera listo para irme a la escuela, esto me llevo a lo que soy hoy, un profesionalista. A los dos que ahorita están juntos con Dios, les agradezco por ser como mis padres, les agradezco por ser lo que fueron, les agradezco por haberme formado, les agradezco todo su amor, cariño, paciencia y el haberme enseñado el camino para ser una persona de bien en esta vida, gracias de corazón gracias.

A mis hermanos que siempre me dieron su ejemplo a seguir, dándome a ver que si se puede todo si uno quiere y se lo propone, muchas gracias por toda su ayuda, consejos y todas sus buenas intenciones que tienen sobre mi, su hermano menor, gracias Carlos y Arturo de verdad que los quiero mucho.

A mis tíos y tías, ustedes me ayudaron mucho a seguirlos como ejemplo, no se como le hacían pero, de lo que me enseñaban nunca se equivocaban, muchas gracias por todo su apoyo, paciencia y confianza. Siempre, desde niño yo decía "quisiera ser como ustedes" y creo que lo soy, de cada uno tengo algo, afianzándolo mucho en mi y creo que eso es lo que me hace parecer a ustedes, muchas gracias por todo, por haber aguantado este niño travieso durante tantos años, gracias por haber colaborado a ser lo que hoy soy, ustedes le ayudaron mucho a mi Mamá a enseñarnos que camino hay que seguir para ser una buena persona, tanto a mi como a mis hermanos. Gracias tío Lupillo, Chavo, Martín, Toño, Guadalupe R. y tía Juana, Betty, Silvia y Tere, muchas gracias.

A mi Padre, que siempre estuvo al pendiente de cómo me iba en la escuela, por el apoyo y los elementos que me diste a lo largo de todos mis estudios. Gracias por haber contribuido para el cumplimiento de esta meta y por ayudarme a pensar que faltan muchas más metas que cumplir, gracias.

A mi Amor Lilia. Te agradezco de todo corazón toda la ayuda que me proporcionaste para el término de este trabajo, muchas gracias por tus sabios consejos, recomendaciones, aliento, ofrecimientos y sobre todo el apoyo incondicional que me has dado durante todo este tiempo, de verdad gracias mi amor.

A mi Asesor que me permitió primeramente haberme asignado para este trabajo, por el seguimiento para la elaboración de este mismo, su conocimiento, su entusiasmo, interés. Por impulsarme para terminar lo que se empieza y sobre todo la paciencia, creo que es la mayor virtud de usted como persona profesor. Aparte de ser mi asesor se comporto como un amigo, muchas gracias Profesor Marco Uresti.

A mis amigos, que siempre me impulsaban primeramente a terminar con mis estudios, y como segundo el terminar con un título en la mano, muchas gracias por su interés en mí, gracias Juan de Dios, Pachequin, Alín, Pato, Claudia Chávez, Soldado, Pako-galán, David, Federico. Discúlpenme si omití a alguien, pero en estos momentos quisiera poner todos los agradecimientos a todas las personas que ayudaron a mi formación, pero no me va a ser posible, pero ustedes saben que los aprecio mucho y también que les agradezco todo. Espero también que como son ustedes de buenos amigos, sea yo igual de buen amigo con ustedes, sin olvidar que los considero algo mas que solo unos amigos, gracias a todos.

Por su puesto que no puedo olvidar el apoyo que me dio la compañía CEMEX Concretos, en especial a quien fue mi Jefe, Bernardo, muchas gracias por tu apoyo para el termino de este trabajo, que desafortunadamente no logre el terminarlo ahí en la empresa. No olvido tu interés, consejos y conocimientos que me aportaste, con mi salida de la empresa no deje a un jefe, si no me lleve a un amigo un muy buen amigo, muchas gracias Berna.

A mis sinodales, que me ayudaron para el mejoramiento del presente trabajo, gracias por sus asesorías, conocimientos, aportaciones y correcciones, gracias.

A mi jefe como a mis compañeros de trabajo de DERMET que con el solo preguntar sobre el cuando me titulaba, me impulsaban para poder acabar esta meta, gracias.

A mi apreciada Facultad de Química (UNAM) le agradezco por haber permitido ser uno de los afortunados que pudo estudiar es sus aulas, a todos mis profesores, a todos mis amigos, a todos los ayudantes de laboratorio que aportaron algo y me permitieron hacer una amistad y el convivir con ellos. A todas las personas de la Facultad les agradezco el haber creado en mí un entusiasmo y unas ganas por estudiar, gracias a ello provoco que cada día me hicieran pensar que es lo que voy a aprender el día de mañana, el pensar que debo de competir con mis compañeros me hacia ser mejor como persona y como estudiante, gracias a todos por ser lo que ahora soy, un Ingeniero Químico.

A todos les dedico este trabajo, ya que sin ellos simplemente no se hubiera logrado la culminación de este, gracias de verdad y de corazón muchas gracias.

José Fernando Vilchis Durán

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	Prof. Joaquín Palacios Alquisira
VOCAL	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
SECRETARIO	Prof. Rafael Herrera Najera
PRIMER SUPLENTE	Prof. Minerva estela Tellez Ortiz
SEGUNDO SUPLENTE	Prof. Eduardo Vivaldo Lima

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema:

M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado

Firma

Sustentante:

Vilchis Durán José Fernando

Firma

	PAGINA
RESUMEN	1
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	3
CAPITULO 2: ANTECEDENTES	5
2.1 POLIOLEFINAS	6
2.1.1 POLIETILENO (PE)	9
2.1.1.1 CLASIFICACIÓN	10
2.1.1.2 CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES	11
2.1.1.3 PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN DEL POLIETILENO EN MÉXICO	13
2.1.2 POLIPROPILENO (PP)	14
2.1.2.1 CLASIFICACIÓN	14
2.1.2.2 CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES	16
2.1.2.3 PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE POLIPROPILENO EN MÉXICO	17
2.1.3 HULES ETILENO-PROPILENO (EPR-EPDM)	18
2.1.3.1 CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES	19
2.1.3.2 DISTRIBUIDORES DE HULE ETILENO-PROPILENO EN MÉXICO	19
2.2 EXTRUSIÓN	20
2.2.1 COMPONENTES DE UN EXTRUSOR Y SU FUNCIONAMIENTO	20
2.2.2 TIPOS DE EXTRUSORES	27
2.2.3 EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO	28
2.3 EXTRUSIÓN REACTIVA	30
2.3.1 VENTAJAS DE LA EXTRUSIÓN REACTIVA	32
2.4 FUNCIONALIZACIÓN DE POLÍMEROS	34
2.5 MISCIBILIDAD Y COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS POLIMÉRICAS	36
CAPITULO 3: FUNCIONALIZACIÓN	38
3.1 POLIMERIZACIÓN EN MASA	41
3.2 REACCIONES DE INJERTO	42
3.3 FORMACIÓN DE COPOLÍMERO INTERCADENA	43
3.4 REACCIONES DE ACOPLAMIENTO Y ENTRECruzADO	45
3.5 REACCIONES DE FUNCIONALIZACIÓN	47

CAPITULO 4: COMPATIBILIZACIÓN	60
4.1 IMPORTANCIA DE LAS MEZCLAS POLIMÉRICAS	61
4.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE MEZCLAS POLIMÉRICAS	62
4.3 COMPATIBILIZACIÓN DE MEZCLAS POLIMÉRICAS	63
4.4 TERMODINÁMICA DE MEZCLAS POLIMÉRICAS	64
4.5 AGENTES COMPATIBILIZANTES	66
CAPITULO 5: DISCUSIÓN	78
CAPITULO 6: CONCLUSIONES	83
CAPITULO 7 ANEXOS	87
I DEFINICIONES	88
II PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL PE Y PP	92
BIBLIOGRAFÍA	95

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Las poliolefinas son un grupo de polímeros que se utilizan en el consumo humano e industrial, en su estructura química tienen el grupo de las olefinas (etileno, propileno), que es el cual se distingue de los demás polímeros. En el grupo de las poliolefinas se encuentran muchos polímeros, pero de los que más resaltan por su utilidad e importancia son el polipropileno, polietileno, copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), Copolímero etileno-propileno (EPR).

La gran demanda de poliolefinas en el mundo se debe principalmente a su bajo costo de producción, procesamiento y versatilidad que presenta el producto terminado. Se utilizan en muebles, autopartes, hules de ingeniería, artículos personales, etc.⁽⁴⁶⁾

Como en algunas aplicaciones no son suficientes las propiedades físicas y químicas de algunas poliolefinas, el hombre se ha visto en la necesidad a mejorarlas con el tiempo, para lo cual se ha llevado a cabo diversas investigaciones, como resultado se encontró que el proceso de extrusión reactiva resultó uno de los más convenientes para la funcionalización de polímeros, por las múltiples ventajas que presenta. En la extrusión reactiva se lleva a cabo la funcionalización de polímeros por medio del injerto o entrecruzamiento de grupos funcionales sobre ó en la cadena polimérica, los compuestos que se utilizan para la funcionalización pueden ser peróxidos, ácidos, anhídridos, etc. La extrusión reactiva se puede llevar a cabo en un extrusor monohusillo o de doble husillo a régimen permanente, la elección depende del producto final que se desee, ya que cada tipo de extrusor da ciertos valores a las propiedades del polímero a injertar.

La extrusión reactiva ofrece múltiples ventajas, de las cuales destacan las siguientes:

- *La reacción de injerto se lleva a cabo sin disolvente.
- *La reacción no necesita iniciadores, en algunos casos.
- *Es factible económicamente.

En la extrusión reactiva se procesan también las mezclas entre polímeros, obteniendo como resultado nuevos productos con propiedades superiores que los polímeros por si mismos no pueden tener. Por otra parte, las mezclas poliméricas son un paso más hacia la tecnología de polímeros, ya que se encamina al desarrollo de nuevos materiales con mejores propiedades y bajo costo de procesamiento.⁽³⁾

Algunos de los problemas a vencer en la extrusión reactiva es la degradación del polímero y el rompimiento de la cadena polimérica, estos fenómenos reducen la eficiencia de injerto y consecuentemente perjudican las propiedades físicas y mecánicas del producto final. Es por ello la búsqueda de los reactivos adecuados, concentraciones y condiciones de proceso óptimas, para minimizar los problemas de proceso en la extrusión reactiva.

El propósito del presente trabajo es llevar a cabo una revisión de diversos artículos de investigación sobre la funcionalización y compatibilización de poliolefinas vía extrusión reactiva, para establecer algunas rutas viables para el injerto de grupos funcionales y por lo tanto la modificación química de poliolefinas. Así mismo se pretende revisar la información pertinente sobre compatibilización de poliolefinas y sus mezclas.

Por lo expuesto los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

Objetivos

- 1) Realizar una recopilación monográfica sobre la funcionalización y compatibilización de poliolefinas vía extrusión reactiva, y estudiar algunos casos de funcionalización y compatibilización de poliolefinas vía extrusión reactiva.

Para alcanzar dichos objetivos se proponen las metas siguientes:

- i. Revisar la información bibliográfica sobre funcionalización y compatibilización de poliolefinas vía extrusión reactiva, publicados los últimos diez años.
- ii. Estudiar los casos en donde se presenten los problemas de baja eficiencia de injerto para la modificación química de poliolefinas.
- iii. Conocer las causas de los problemas de baja eficiencia de injerto en poliolefinas.

Todo ello con el objeto de poder establecer líneas de investigación sobre poliolefinas y sus mezclas, para la obtención de materiales con propiedades mejoradas.

RESUMEN

En el presente trabajo se pretende realizar un análisis de la información reciente sobre la funcionalización y compatibilización de poliolefinas y sus mezclas vía extrusión reactiva, analizando los aspectos importantes sobre la modificación química, física y mecánica de estos materiales, con el objeto de establecer líneas de investigación en este campo y aportando datos relevantes.

Es por ello que en el capítulo dos se mencionan los factores que se involucran en el proceso de extrusión reactiva, las ventajas y desventajas del proceso, las propiedades de las poliolefinas más importantes a nivel comercial, el funcionamiento y composición de un extrusor y los conceptos más importantes sobre funcionalización, compatibilización de poliolefinas y sus mezclas poliméricas.

En un tercer capítulo se analiza la funcionalización de poliolefinas vía extrusión reactiva, aquí se hablará sobre las diferentes vías para llevar a cabo la modificación química del polímero, es decir, los tipos de reacciones que se pueden presentar durante el proceso de extrusión. También dentro de este capítulo se analizarán algunos casos presentados por diferentes autores.

En el capítulo cuarto se analiza la compatibilización de poliolefinas y sus mezclas vía extrusión reactiva, explicando los diferentes factores que pudieran influir para la obtención de una mezcla polimérica, así como el análisis de diversos artículos experimentales relacionados con ello.

La discusión del trabajo se realiza en el capítulo quinto, expresando la información más sobresaliente e importante, para el alcance de los objetivos planteados.

Finalmente en el capítulo sexto se darán las conclusiones y recomendaciones del presente trabajo.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1-. POLIOLEFINAS

El término de Poliolefina se utiliza para describir una familia de polímeros, estos polímeros tienen como característica principal el que se derivan de sustancias químicas llamadas olefinas, algunos ejemplos principales sobre esta familia de polímeros son el polietileno y el polipropileno. Estos polímeros se producen por la unión de moléculas pequeñas de nombre monómero, que se utilizan para formar polímeros de cadenas largas con pesos moleculares sumamente altos y miles de enlaces individuales.

El monómero base para el polietileno es el etileno y para el polipropileno es el propileno, estos monómeros son gases derivados del petróleo. Cuando empieza la polimerización de estos se enlazan entre si convirtiéndose en cadenas largas de moléculas denominadas polímeros, estos polímeros son plásticos resistentes y flexibles con una utilidad muy variable.

Para la polimerización de los monómeros se requiere de altas temperaturas, catalizador y en muchos de los casos alta presión. "Los catalizadores generalmente son mezcla de compuestos de Titanio y Aluminio"⁽⁴¹⁾, gracias a estos catalizadores la producción de poliolefinas es muy factible, cada vez se están fabricando catalizadores de más rendimiento y mas sofisticados. Esta familia de polímeros ha sido la más estudiada y producida en el mundo, debido a varias razones a saber:

*Costo-Rendimiento: Para la fabricación se tiene un costo relativamente bajo y un procesamiento mucho más factible que para muchos otros plásticos y materiales, a los cuales reemplazan por su resistencia, durabilidad y reducción en la producción de residuos.

*Versatilidad: Estos materiales tienen muchos usos, sirven para muebles por su dureza, pueden ser rígidos para piezas de automóviles o flexibles para pañales, algunos son de alta resistencia térmica para su uso en hornos microondas y otros para el embalaje alimentario de sellado térmico, se pueden presentar en cuerpos opacos o transparentes.⁽¹⁹⁾

En los años treinta se polimerizó con éxito el etileno, mientras que la polimerización de propileno no progresó hasta los años 50; el problema que se tenía con el propileno, era que el monómero se podía unir de tres maneras, siguiendo un enlace en la misma dirección, se tenía como producto un líquido aceitoso.

Las poliolefinas son los plásticos que más se utilizan en la actualidad a nivel mundial, el factor principal que permitió su crecimiento fue el descubrimiento en los años 50 de los catalizadores Ziegler-Natta, estos tienen como función la síntesis de poliolefinas en condiciones de temperatura y presión no extremas, permiten controlar las propiedades del producto, como la morfología y la estereoquímica para las α -olefinas.

El desempeño del catalizador varía por las interacciones electrónicas del soporte y de los compuestos orgánicos sobre el catalizador, por esta razón se han ido descubriendo y estudiando nuevas generaciones de catalizadores más efectivos.

Para algunas olefinas es muy importante la estereoquímica de los catalizadores, por la posición del grupo lateral que genera un centro quiral, lo que da a los polímeros diversas propiedades físicas. En el propileno las diferencias se deben al grupo metilo y su disposición de acuerdo al plano de simetría establecido por la cadena principal; las diferentes configuraciones para el polipropileno son las siguientes:

- La configuración resultante del polímero con todos los grupos laterales sobre o por debajo del plano de la cadena principal se le denomina isotáctica.
- Si los grupos laterales se encuentran alternadamente por encima o por debajo del plano sería una configuración sindiotáctica,
- Si los grupos se encuentran en forma aleatoria se llama una configuración atáctica

Dependiendo de cómo se encuentren los grupos laterales se tienen las propiedades físicas del producto, como por ejemplo, si es un polipropileno isotáctico, el material tiende a ser cristalino y si es atáctico el material es amorfo.

En el centro activo del metal los catalizadores Ziegler-Natta, ocupan una posición en la superficie de un cristal con una estructura de enrejado compatible, debido a esto el centro activo ocupa una variedad de sitios del enrejado de la estructura del cristal, los sitios activos no son uniformes, por lo que el largo de las cadenas de los polímeros varían, ocasionando una distribución de pesos moleculares.⁽³⁴⁾

En marzo de 1954, un profesor de Italia de nombre Giulio Natta⁽¹⁹⁾, que trabajaba para la compañía Montecatini, a través de muchos experimentos obtuvo como producto el propileno sólido. A través de los años los catalizadores se aprovechan mejor para la producción de polietileno y polipropileno, para su obtención más pura y versátil, siendo este un proceso sencillo y eficiente.

Las poliolefinas se pueden obtener de diferentes maneras a nivel industrial, los diferentes procesos son^(34,19):

- *Spheripol* – Este proceso es seguro e inigualable, es el líder para la producción de polipropileno homopolímero, además de copolímeros al azar y heterofásicos
- *Hostalen* – Es un proceso “slurry” de baja presión, importante para la producción de HDPE. El proceso se ha utilizado desde 1965 y ha ido creciendo conforme la demanda se lo exige.
- *Lupotech G* – Este se basa en un lecho fluidizado, se utiliza para la producción de HDPE y LDPE.
- *Spherilene* – Proceso en fase gaseosa que se implementó desde 1962 para la producción de LLDPE y HDPE.
- *Lupotech T* – Este proceso se lleva a cabo en un reactor tubular a altas presiones para la producción de homopolímero de polietileno de baja densidad.

En general las poliolefinas salen del reactor en gránulos pequeños y se transforman en productos a través de varios procesos, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión, etc.

El moldeo por inyección consiste en fundir el material con el colorante y el aditivo que se requiera, se impulsa el polímero a baja presión en el interior de un molde, al enfriarse el molde el material se solidifica y se retira el artículo acabado. Este método es generalmente para hacer desde tapas de botellas hasta autopartes.

El moldeo por soplado se utiliza generalmente para fabricar botellas, recipientes, envases de productos médicos, etc., este proceso consiste en una burbuja de material fundido que es impulsada por medio de soplado en el interior de un molde, una vez que ya se enfrió se abre el molde y se extrae el artículo.

Las películas que se utilizan para envolver alimentos, recubrir papel y otros productos, se fabrican forzando al polímero fundido a través de un orificio estrecho, a la salida de este orificio se extrae una película y se estira para darle mayor resistencia en esa dirección.

Las películas además de ser transparentes y brillantes deben de ser lo suficientemente fuertes para resistir al rasgado durante la fabricación. Cuando se utilizan para envoltura de alimentos, las películas deben de cumplir con los estándares establecidos para el contacto con alimentos, la película de polipropileno para alimentos es la más usada en el mundo, por que

proporciona protección y da una buena imagen del producto al consumidor. Los nuevos adelantos en la producción de poliolefinas están promoviendo nuevas tecnologías para las películas.

Las fibras de polipropileno son producidas al forzar el material fundido a través de numerosos orificios minúsculos, este material se utiliza mucho en la mayoría de las alfombras sintéticas. La fabricación de fibra es un sector que exige propiedades especiales de los materiales que se emplean para la obtención de los resultados deseados. Los textiles no tejidos usados en prendas desechables, pañales, entre otros, se han beneficiado de la resistencia y suavidad que proporcionan las poliolefinas.⁽¹⁹⁾

Así mismo, como se ha mencionado anteriormente, las poliolefinas de mayor importancia son: Polietileno, Polipropileno, EPDM, EPR; de las cuales se hablarán a continuación.

2.1.1-. POLIETILENO (PE)

El polietileno es quizá el plástico que más se utiliza y popular en todo el mundo, una cadena de polietileno es una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono. A veces algunos de los átomos de carbono en vez de tener un hidrógeno pegado a el, tiene ramificaciones de cadenas de polietileno, a esto se le llama polietileno ramificado o de baja densidad (LDPE), cuando no se tiene ramificación se le llama polietileno lineal o de alta densidad (HDPE). El polietileno de alta densidad es más fuerte y caro que el polietileno de baja densidad.

El polietileno se produce a partir del etileno, el etileno es un gas derivado del petróleo que se alimenta a un reactor con catalizadores y otros reactivos para la polimerización, la reacción principal se muestra en la figura 2.1.

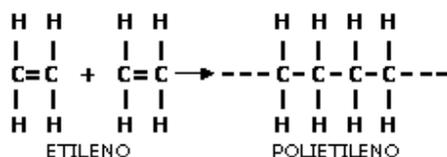


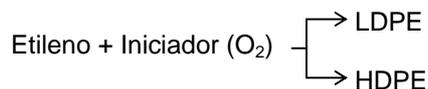
Fig. 2.1 Reacción de polimerización del PE.

Las cadenas tienen aproximadamente entre 1000 a 30,000 átomos de carbono, llegando a pesos moleculares de 10^6 g/gmol. El polietileno es un polímero termoplástico sólido en forma de gránulos, de aquí pasa como materia prima a los fabricantes para transformarlo en productos plásticos.

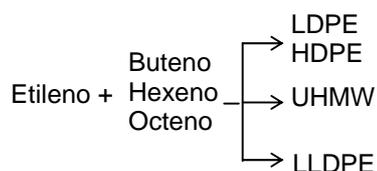
2.1.1.1 Clasificación

El polietileno⁽⁴⁾ se puede clasificar por:

- El contenido de Monómeros
 - Homopolímeros (Polímero obtenido por un homopolímero y un iniciador (oxígeno).



-Copolímeros



- Densidad⁽⁴⁾
 - Baja Densidad (LDPE)

Baja densidad: 0.910 – 0.940 g/cm ³	
LDPE	Polietileno de Baja Densidad
LLDPE	Polietileno Lineal de Baja Densidad
VLDPE (0.880 – 0.910 g/cm ³)	Polietileno de Muy Baja Densidad

Tabla 1. Clasificación del Polietileno por su baja densidad.

-Alta Densidad (HDPE)

Alta densidad: 0.941-0.965 g/cm ³	
HDPE	Polietileno de Alta Densidad
HMW-ADPE	Polietileno de Alta Densidad Alto Peso Molecular
UHMWPE	Polietileno Ultra Alto Peso Molecular

Tabla 2. Clasificación del Polietileno por su alta densidad.

- Peso Molecular⁽⁴⁾
 - Alto Peso Molecular (HMWHDPE)
 - Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)

Clasificación	P.M. g/gmol
LDPE	100,000 – 300,000
LLDPE	200,000 – 500,000
HDPE	200,000 – 400,000
HMWHDPE	200,000 – 500,000
UHMWPE	1'500,000 – 6'000,000

Tabla 3. Pesos moleculares de las clasificaciones de Polietileno.

2.1.1.2 Características y Aplicaciones

Las características generales del polietileno se resumen en la Tabla 4:

Características del polietileno	<ul style="list-style-type: none"> -Resistente a Bajas temperaturas -Puede ser transparente u opaco -Higiene y seguridad -Económico -Resiste bajas temperaturas -Inerte a los ataques químicos
---------------------------------	--

Tabla 4. Características Generales del PE.

Las aplicaciones del polietileno son muy diversas, dependiendo de su clasificación es el uso que se le da. Las aplicaciones mas utilizadas de los diferentes tipos de polietileno son las siguientes:

Polietileno de baja densidad (LDPE): Bolsas de todo tipo, envasados de alimentos y productos industriales, contenedores herméticos domésticos, tuberías, etc.⁽³¹⁾

Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE): película encojible, películas estirables, bolsas grandes de uso pesado, co-extrusiones con Poliamida, pañales desechables, etc.

Polietileno de muy baja densidad (VLDPE): películas de empaque para carnes, empaque de productos médicos, modificadores de impacto para PP y HDPE, mangueras para aspiradoras, juguetes suaves, geomembranas, etc. ⁽⁵⁰⁾

Polietileno de alta densidad (HDPE): envases de detergentes, aceite automotriz, shampoo, lácteos, baldes para pinturas, helados, aislados de cables, tubería, bolsas de supermercados, etc.⁽²⁹⁾

Polietileno de alto peso molecular de alta densidad (HMW-HDPE): empaque de alimentos, recubrimiento de latas, tubería a presión, líneas de alcantarillado, tanques, ductos para fibra óptica en instalaciones telefónicas, etc.

Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE): soleras de fricción, cintas guía, canales, tolvas, filtros, partes de válvulas, juntas, empaques, bujes, levas, guías, etc.⁽⁴⁾

El polietileno puede ser uno de los factores que puede beneficiar o dañar el medio ambiente, a continuación en la tabla 5 se mencionan algunos factores de comportamiento ambiental.

1.-Recursos naturales:	Los plásticos son muy amigables con los Recursos Naturales. En Europa se utilizan sólo el 4 % del petróleo para su fabricación y en Argentina el polietileno es fabricado a partir del Gas Natural, materia prima en la que México dispone de abundantes y generosos yacimientos.
2.-Reducción en la fuente:	<p>Se refiere al esfuerzo que hace la Industria en utilizar cada vez menos materia prima, ya sea para fabricar un mismo producto o para transportarlo. Véase como colabora el polietileno en esta tarea:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Papel 117,0 cm 63,4 kg</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Polietileno 10,1 cm 7,2 kg.</p> </div> </div> <p>Altura 1.000 bolsas apiladas: Peso de 1.000 bolsas:</p> <p>Comparación del transporte y la energía</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <p>Comparando las bolsas de papel y de plástico, se puede apreciar la necesidad de utilizar siete veces más camiones para transportar la misma cantidad de bolsas. Transportando bolsas de plástico se ahorra combustible, deterioro de neumáticos y se produce una menor cantidad de emisiones de monóxido de carbono al aire; en definitiva se ahorran costos económicos y ambientales.</p>
3.-Reciclado mecánico	El Polietileno es reciclable, es decir, se vuelve a fundir y transformar en productos finales. El Polietileno reciclado es utilizado para fabricar bolsas para residuos, caños, madera plástica para postes, marcos, etc.
4- Recuperación energética	Los residuos plásticos –incluidos los de Polietileno– contienen energía comparable con la de los combustibles fósiles, constituyen una excelente alternativa para ser usados como combustible para producir energía eléctrica y calor.
5-. Reciclado	En la actualidad se están desarrollando nuevas técnicas de gran complejidad que permitirán reciclar químicamente toda la gama de plásticos. De esta manera se podrán recuperar los componentes naturales para volverlos a utilizar como materias primas y así optimizar aún más los recursos naturales.
6.-Rellenos sanitarios:	El Polietileno, al igual que otros plásticos, es un material demasiado valioso como para desecharlo; por lo que su valorización es siempre la opción preferible para su tratamiento. Pero de no mediar otra opción, se tienen que enterrar en un relleno sanitario, es importante saber que los residuos de polietileno son absolutamente inocuos para el medio ambiente. Por su naturaleza son inertes y retardan extensamente su degradación, lo cual garantiza que no generan lixiviados de productos de degradación, líquidos o gases que puedan emitirse al suelo, aire o aguas subterráneas.

Tabla 5: Efectos Ambientales del polietileno. Fuente: Lastivida, 2004 ⁽³⁰⁾

2.1.1.3 Producción y Distribución del Polietileno en México.

El polietileno en México lo produce PEMEX y tiene los siguientes productos:

➤ Polietileno de baja densidad⁽³³⁾

Productos procesados a través de inyección:

-PX 17070 L: Copolímero virgen que presenta buenas propiedades mecánicas y de fácil procesamiento.

-PX-18450 G: Homopolímero virgen con buenas ventajas para el moldeo por inyección, gracias a su alta fluidez.

Productos procesados a través de extrusión:

-PX-20020-P: Homopolímero con adiciones de aditivos, presentando excelentes propiedades físicas, procesabilidad y de alta resistencia mecánica.

-PX-20020-X: Homopolímero virgen para el moldeo por soplado o extrusión.

-PX-22004: Homopolímero virgen resistente a fracturas por esfuerzos ambientales.

➤ Polietileno de alta densidad⁽³²⁾

Productos para el procesamiento de soplado:

-PADMEX-56035: Copolímero con una distribución de peso molecular ancha, resistente al impacto y al agrietamiento por esfuerzo ambiental.

Productos procesados a través de inyección:

-PADMEX-60120: Copolímero con una distribución de peso molecular angosta, buena compatibilidad con polímeros de baja densidad y excelente procesabilidad.

-PADMEX-65050: Copolímero con una distribución de peso molecular angosta, excelente resistencia al impacto, medio ambiente y luz solar.

PADMEX-65080: Copolímero con una distribución de peso molecular angosta, presenta resistencia al agrietamiento por esfuerzo ambiental y al impacto.

Algunas empresas que distribuyen el PE son las siguientes:

Consorcio Distribuidor Químico Industrial, S.A. de C.V., Distribuidora Don Ramis S.A. de C.V., Prism Products México, S.A. de C.V., Grupo Dermet México S.A. de C.V., Químicos y Plásticos Centurión, S.A. de C.V., Bamberger Polymer de México, S.A. de C.V., Dismaplas, S.A. de C.V., M. y G. Polímeros de México S.A. de C.V.⁽¹⁷⁾

2.1.2-. POLIPROPILENO (PP)

El polipropileno es un material termoplástico que se obtiene a partir del petróleo o gas natural, por medio de la polimerización los monómeros se unen gracias a un catalizador que posibilita la formación de compuestos de pesos moleculares muy altos.

Se pueden mejorar las propiedades del PP si se le adicionan algunos productos "aditivos". El PP se puede procesar para obtener el producto final por medio de: inyección, soplado, extrusión y el termoformado. Enseguida se muestra la reacción de polimerización del polipropileno:⁽³⁵⁾



Fig 2.2 Reacción de polimerización del polipropileno.⁽³⁸⁾

2.1.2.1 Clasificación

El Polipropileno se clasifica de la siguiente manera:

➤ Por Materia Prima⁽⁴⁾

-Homopolímero

El PP se obtiene a partir del monómero propileno, controlando presión y temperatura en presencia de catalizadores organometálicos, tricloruro de titanio; presentando varios grados de índice de fluidez y distribución de peso molecular. Se pueden modificar las propiedades físicas y mecánicas del homopolímero, obteniendo grados modificados con fibra de vidrio, carbonato de calcio y talcos. Para elevar la transparencia en el material se le adiciona agentes nucleantes.

-Copolímero de Impacto.

Para la obtención de copolímeros de PP, se hace reaccionar PP con etileno y un catalizador. Para obtener un incremento de la resistencia al impacto se mezcla con EPDM.

-Copolímero al azar

Se obtiene cuando se le adiciona entre el 1.5 al 3.5% de etileno y un catalizador menos estereoespecífico, pero más activo durante el proceso de obtención, esto es para obtener una cantidad mayor de PP Atáctico, para la obtención de PP al azar se combina el PP Isotáctico, PP Atáctico y Etileno.

➤ Por Estructura Química⁽³⁶⁾

La estereoquímica del PP depende mucho del orden en que estén colocados los grupos metilos laterales, el catalizador y el proceso de polimerización, por lo que existen tres tipos de acomodo en su estructura molecular:

-Isotáctica

La posición estereoquímica de radicales metilo se sitúan a lo largo de la cadena (los grupos metilo por encima de la cadena o abajo) permitiendo una cristalización y valores altos en propiedades mecánicas y térmicas.

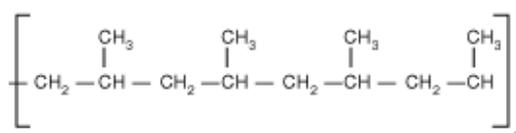


Fig 2.3 PP Isotático.⁽³⁹⁾

-Sindiotáctica

Los radicales metilo se encuentran alternados a lo largo de la cadena de manera ordenada.

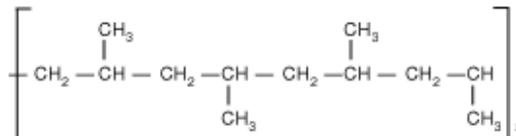


Fig 2.4 PP Sindiotático.⁽³⁹⁾

-Atáctica

Los radicales metilo se encuentran distribuidos al azar en la cadena, este tipo de PP apenas tiende a cristalizar debido a su ordenamiento espacial en la cadena. Las propiedades de densidad, resistencia mecánica, temperaturas de reblandecimiento y fusión son menores que las del PP Isotático.

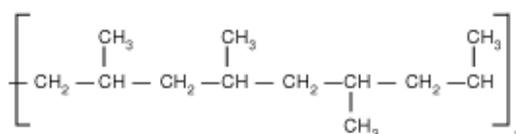


Fig. 2.5 PP Atático.⁽³⁹⁾

2.1.2.2 Características y Aplicaciones

Las características generales del polipropileno se mencionan en la Tabla 6:

Características del Polipropileno	<ul style="list-style-type: none"> -Inerte -Resistente a la temperatura -Impermeable -Brillo -Liviano -No tóxico -Baja densidad -Elevada rigidez -Alta cristalinidad -Elevado punto de fusión -Excelente resistencia química
-----------------------------------	---

Tabla 6. Características del PP.

Las aplicaciones del polipropileno son muy diversas, dependiendo de su clasificación va a ser el uso que se le de. Las aplicaciones mas utilizadas en los diferentes tipos de polipropileno son:

Polipropileno homopolímero: película cast (para empaçar prendas de vestir, productos de artes gráficas), película biorientada (envasado de productos secos), costales de diferentes tipos, productos médicos (jeringas e instrumentos de laboratorio), etc.

Polipropileno copolímero de impacto: tubos, juguetes, recipientes para guardar alimentos, hieleras, cajas de uso industrial, acumuladores, tableros de autos, cafeteras, carcazas de productos electrodomésticos, etc.

Polipropileno copolímero al azar: botellas (envasado de vinagre, agua purificada, salsas, cosméticos, jarabes), películas de empaque, popotes, charolas.^(36,39,4)

El polipropileno puede ser uno de los factores que puede beneficiar o dañar el medio ambiente, en la tabla 7 se mencionan algunos factores de comportamiento ambiental.

1.-Recursos naturales:	Los procesos más modernos de producción de PP carecen de efluentes líquidos o gaseosos. Al estar constituido en un 99% por carbono e hidrógeno, elementos inocuos y abundantes en la naturaleza, este plástico resulta no contaminante químicamente.
2.-Reducción en la fuente:	La industria del PP invierte en investigación, desarrollo y producción de materiales que cumplan con los requerimientos de calidad y seguridad necesarios para satisfacer las exigencias del consumidor. Esto permite que los productos requieran cada vez menor cantidad de materias primas, teniendo la menor producción de residuos.
3.-Valorización de los recursos plásticos	La industria del PP no ha escapado de las presiones ambientales de los conceptos de reducción del reciclado, pero el hecho es que el 50% de las aplicaciones se destine al mercado de los bienes durables, en contraste con otros materiales más usados para envases cotidianos, hace que la incidencia del PP sobre los residuos sólidos urbanos sea menor.
4.-Reciclado mecánico	El PP es 100% reciclable, ya sea en la forma de "scrap" industrial (desechos plásticos de las industrias), como en forma de residuo post-consumo.
5.-Recuperación energética	El PP contiene energía comparable con los combustibles fósiles, por lo cual los residuos de PP constituyen una excelente alternativa para ser utilizado como combustible para producir energía eléctrica y calor.
6.- Reciclado	Este proceso, aunque esté en una etapa temprana de su desarrollo, implica la posibilidad de volver a obtener recursos naturales a partir de la despolimerización (ruptura de las largas cadenas) de los residuos plásticos de PP, obteniendo así componentes de petróleo para la industria.

Tabla 7. Efectos ambientales del PP. Fuente: Lastivida, 2004 ⁽³⁶⁾

2.1.2.3 Producción y Distribución de Polipropileno en México.

El PP en México lo produce la compañía INDELPRO⁽³⁷⁾, fabrica los diversos tipos y grados de PP, homopolímeros, copolímero al azar, copolímero de impacto.

Algunas empresas que distribuyen el PP son las siguientes:

Distribuidora Don Ramis, S.A. de C.V., Flexo Cristal de México, S.A. de C.V., Poldex, S.A. de C.V., Avangard México, S.A. de C.V., Bamberger Polymer de México, S.A. de C.V., Bezaury, S.A. de C.V., BP México, Glezco Plásticos, S.A. de C.V., Grupo Plástico Nova, S.A. de C.V., Plasta Montt e Hijos, S.A. de C.V., Plásticos de Cupatitzio, S.A. de C.V., Plásticos Herrero, S.A. de C.V., Plásticos y Derivados, S.A. de C.V., Plásticos y Materiales, S.A. de C.V., Plásticos y Resinas La Pirámide, S.A. de C.V., Plasticel Industrial, S.A. de C.V., Polímeros y Materias Primas Internacionales, S.A. de C.V., Poly Resinas, S.A. de C.V., entre muchas otras más.⁽¹⁸⁾

El polietileno de alta densidad y el polipropileno isotáctico tienen temperaturas de transición vítrea de -110°C y 0°C respectivamente, gracias a esta propiedad y a la cristalinidad de ambos se tiene un material de comportamiento termoplástico. En la actualidad el 90% del hule etileno-propileno, son terpolímeros EPDM y el 10% son copolímeros, el porcentaje depende mucho de la relación etileno/propileno, entre otras propiedades.⁽²⁴⁾

2.1.3.1 Características y Aplicaciones

- Resistencia a la oxidación, intemperie, agentes atmosféricos, diferentes tipos de aguas, ozono, etc.
- Envejecimiento tardío.
- Intervalo de temperaturas entre -45 y 120°C .
- Facilidad de procesamiento.
- Resistente a ácidos y bases.
- El peso específico es de los más bajos entre la familia de hules sintéticos.
- Excelentes propiedades eléctricas.
- Baja durabilidad en presencia de compuestos de hidrocarburos, alifáticos, aromáticos y solventes halogenados.
- Poca adhesividad y moderada adhesión a metales.

Las aplicaciones más conocidas de los hules son las siguientes:⁽⁸⁾

- Usos en el sector automotriz e industrial.
- Tubería para vapor, mangueras de diferentes tipos y temperaturas de agua.
- Láminas impermeabilizantes de exposición a la luz solar.
- Fabricación de recubrimientos de cables eléctricos y fabricados eléctricos.
- Recubrimientos antiácidos y de piezas que resistan altas temperaturas.

2.1.3.2 Distribuidores de hule etileno-propileno en México

A continuación se mencionarán algunas de las empresas que distribuyen hule del tipo etileno-propileno:^(14,13)

Albatros de México, S.A. de C.V., ABC Plásticos, S.A. de C.V., A. Schulman de México, S.A. de C.V., Industrial Mexicana de Hules, S.A. de C.V., Elastómeros Transformados, S.A. de C.V. ETRASA.

Como ya se mencionó al inicio, uno de los principales métodos de transformación de polímeros es la extrusión, de la cual hablaremos a continuación.

2.2 EXTRUSIÓN

La extrusión es un proceso continuo de transformación primario, en donde la materia prima (pellets, gránulos, polvos, hojuelas, o una combinación de estos) se funde, plastifica y homogeniza a régimen continuo mediante el calentamiento del material por medio de resistencias eléctricas y la fricción que se da cuando pasa a través del husillo, después el fundido es impulsado hacia un dado, en donde se le da una forma determinada, finalmente se enfría para su solidificación y estabilidad del producto final.

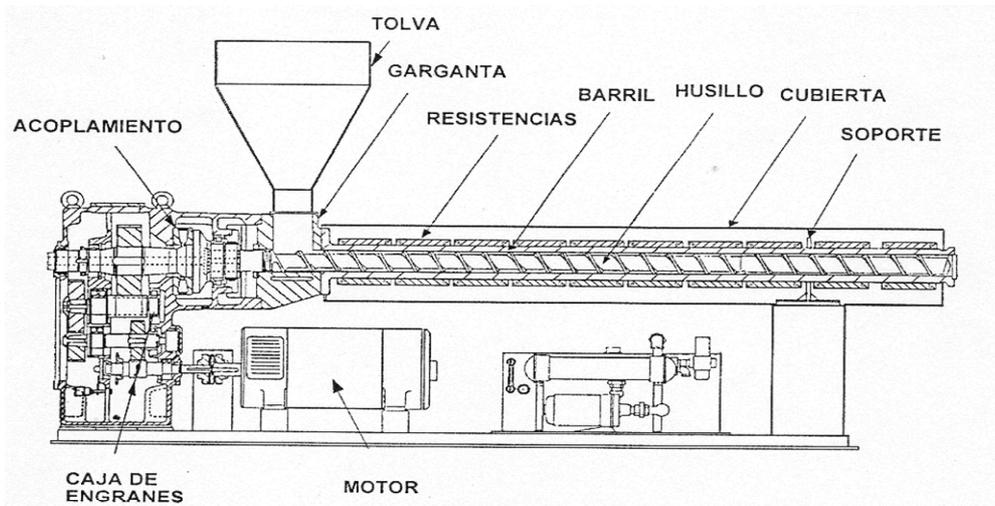
La extrusión es un método para la producción de artículos de plásticos de bajo costo, debido a que presenta una operación sencilla y permite obtener altos volúmenes de producción. Los productos obtenidos por medio de la extrusión tienen como característica una sección transversal continua y uniforme, por lo que no se pueden procesar productos de formas irregulares y no uniformes.⁽⁴⁾

2.2.1-. Componentes del Extrusor y su Funcionamiento.

El extrusor es un equipo de transformación de material que se encarga de la fusión, el mezclado, la homogeneización, la plastificación y el conformado del producto.

Para el funcionamiento del extrusor hay una serie de variables de proceso a controlar para la obtención de un producto final de alta calidad, en lo que corresponde al extrusor las variables son las siguientes: temperatura, velocidad rotacional del husillo, tipo de plástico y presión que se genera por el plástico fundido.

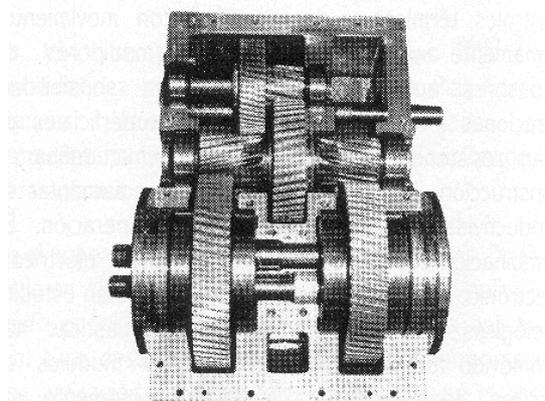
En la figura 2.7 se muestra una maquina extrusora y sus componentes internos y externos.

Fig. 2.7 Esquema de un extrusor típico. ⁽⁴⁾

La máquina extrusora se conforma principalmente de un husillo metálico con álabes helicoidales que se encuentra en el tambor revestido por resistencias eléctricas. El extrusor se alimenta por la tolva que se localiza en un extremo de la máquina, en ese mismo lado se encuentra el sistema de accionamiento del husillo, este sistema está compuesto por un motor y un reductor de velocidad. ⁽⁴⁾

A continuación se mencionarán los componentes y funcionamiento de un extrusor típico.

Reductor de velocidad o caja de engranes: Se encuentra en el mismo extremo en donde encuentra la tolva de alimentación, consiste de un juego de engranes de diferentes diámetros que reducen la velocidad (rpm) del sistema, simultáneamente incrementa proporcionalmente el torque del eje motriz del husillo. En la figura 2.8 se muestra un juego de engranes que funciona como reductor de velocidad.

Figura 2.8 Juego de engranes para reducir la velocidad. ⁽⁴⁾

Los engranes tienen las siguientes características:

- Diseño específico para concebir al mínimo el calentamiento y desgaste provocado por la fricción y altas demandas de operación del equipo.
- Tratamientos térmicos, endurecimiento y acabados superficiales que permitan altos desempeños del equipo.

Tolva de alimentación: Es donde se pone la materia prima para alimentar al extrusor, con dimensiones y ángulos adecuados para evitar estancamiento del material y provocar un paro en el proceso de extrusión (Fig. 2.9). Se sitúa en un extremo de la extrusora, es el mismo en donde se encuentra el reductor de velocidad.

Existen diferentes tipos de tolvas, por su forma esta el tipo de forma cónica y prismática, por la clasificación de sus componentes se encuentra la tolva con sistema vibratorio, Crammer o de alimentación forzada, convencional, dosificadora y secadora.

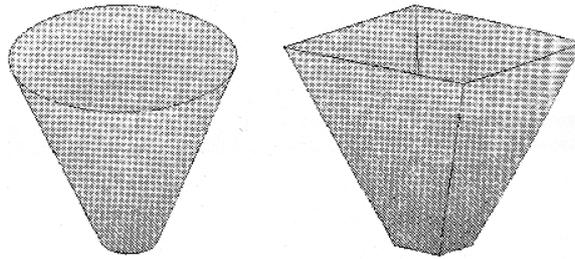


Figura 2.9 Tolvas convencionales.⁽⁴⁾

Barril, Cañón o Cilindro: Constituye el cuerpo principal del extrusor, contiene un husillo en su interior y un revestimiento de resistencias en su exterior, como se muestra en la Figura 2.10.

Para la construcción del barril se utiliza un metal con la dureza necesaria para reducir su desgaste al mínimo, por la exposición a la abrasión y corrosión cuando esta en funcionamiento. El diseño del barril es muy importante, por que influye en el desempeño, tiempo de residencia y costo del extrusor.

Para controlar el calor excesivo del barril se le pone una cubierta, a esta cubierta se le llama sistema de enfriamiento, este sistema va compuesto por un flujo de aire o un líquido. En la Figura 2.11 y 2.12 se muestran los dos tipos de refrigerantes que se utilizan para enfriar el barril del extrusor.

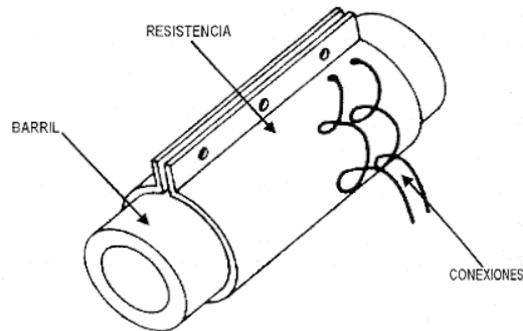


Figura 2.10 Barril de extrusor con revestimiento de resistencias.⁽⁴⁾

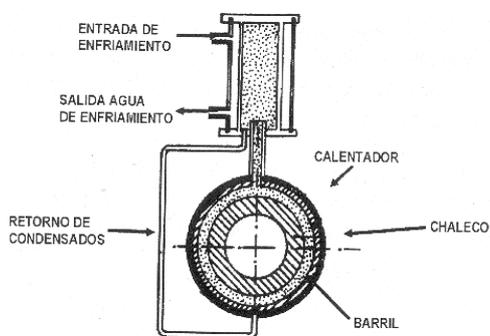


Figura 2.11 Refrigeración del barril por medio de vapor.⁽⁴⁾

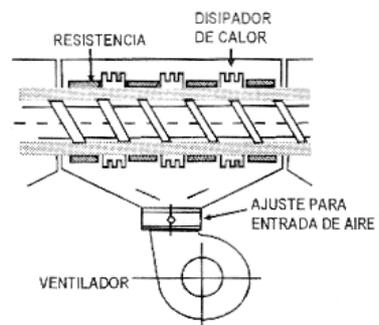


Figura 2.12. Refrigeración del barril por medio de aire.⁽⁴⁾

Husillo: Se puede decir que el husillo en conjunto con el barril son las partes principales de un extrusor, siendo el responsable de la transportación de material. El husillo se divide en tres zonas de transportación de material, como se muestra en la figura 2.13

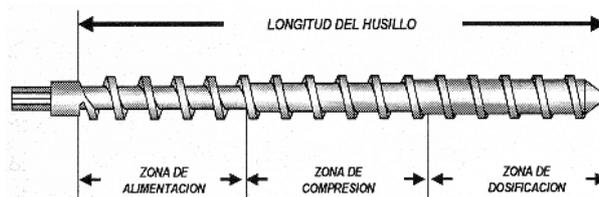


Figura 2.13 Esquema de husillo.⁽⁴⁾

El husillo se compone de tres partes fundamentales:

- Alabes o Filetes: Estos recorren la longitud del husillo de extremo a extremo y son los impulsores de material a través del extrusor. El diseño de los alabes determina para que tipo de plástico se desea procesar y su calidad de mezclado.
- Longitud: El desempeño productivo y el costo del extrusor depende de la longitud del husillo, es decir, a medida que aumenta la longitud del husillo aumenta la capacidad de plastificación del polímero y la productividad de la máquina extrusora.
- Diámetro: A medida que aumenta el diámetro del husillo aumenta la capacidad de producción del extrusor y la longitud del husillo, por que una mayor productividad debe ser apoyada por una mejor plastificación.

Zonas de mezclado: Se encuentran en la última sección de bombeo o dosificación del husillo, aquí se lleva a cabo una homogenización vigorosa para aprovechar las cualidades de los aditivos que se adicionan a los polímeros para su extrusión. Por mencionar algunos tipos de mezcladores, se tienen los mezcladores estáticos de Kenic, mezclador Koch y al mezclador Ross Isg mostrados en la figura 2.14. Estos mezcladores ayudan a tener un mezclado distributivo eficiente y además homogenizan los perfiles de temperatura de la corriente del polímero fundido, es decir, combina las zonas del tambor y estabiliza la temperatura del fundido antes de salir al dado.

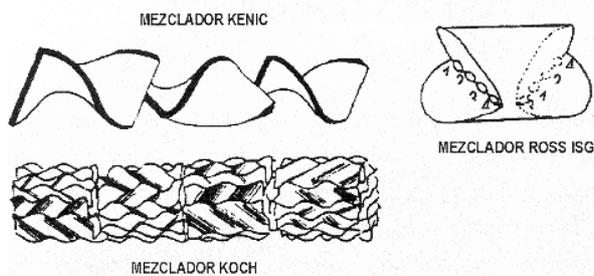


Figura 2.14. Tipos de mezcladores estáticos. (4)

Las zonas de mezclado se dividen en elementos de mezclado de dispersión y elementos de mezclado de distribución.

Los elementos de dispersión se utilizan cuando se requiere una molienda de las partículas pequeñas, como aditivos en polvo que se adicionan al polímero, o para los productos finales que necesitan un terminado especial y por lo cual se necesita un dado con aperturas pequeñas.

Los elementos de distribución se utilizan solo cuando se desea hacer un mezclado homogéneo entre dos plásticos o un plástico que contiene un aditivo.

Dentro de las zonas de mezclado se encuentran como otra alternativa los husillos especiales y los mezcladores estáticos. Los husillos especiales son diseñados exclusivamente para un tipo o una familia de polímeros, que por sus propiedades de viscosidad y temperatura de transición vítrea demandan este tipo de husillos para satisfacer el producto deseado. Los mezcladores estáticos son colocados en la parte final del extrusor y el dado, con el objetivo de hacer un mezclado distributivo y homogenizar los perfiles de temperaturas de la corriente de plástico, esta parte del proceso es un complemento de la extrusión.⁽⁴⁾

Plato rompedor: Es un elemento sencillo pero importante en el proceso, se coloca antes de la posición del dado a la salida del extrusor, este plato consiste en una placa con muchos orificios por donde entra el material y al salir se une de nuevo como se muestra en la figura 2.14. Las funciones del plato es detener el flujo que viene en espiral del material fundido, para evitar la inercia helicoidal que imparte el husillo y así evitar deformaciones en el producto, la otra función es que se utiliza de soporte para las mallas de filtrado que se usan para evitar el paso de materiales extraños introducidos en el extrusor.

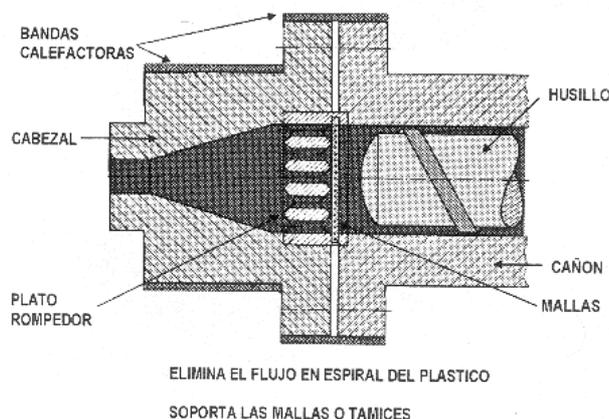


Figura 2.15 Esquema del plato rompedor.⁽⁴⁾

Mallas: Antes de que el material fundido pase al dado, el material debe ser filtrado por una o varias mallas, estas sirven para detener el paso de material carbonizado, material sin fundir, materiales no plásticos, etc.

Dependiendo del producto final, como tuberías y perfiles que son de pared gruesa, se utiliza un tipo de malla, las mallas dependen del tipo de tejido que presentan, esta se escoge conforme a la resistencia y el flujo que se requiere en el proceso (Fig. 2.16). Para el caso de productos delgados como las películas tubulares y planas se debe de observar constantemente las mallas, por que se podría tener una obstrucción de material y por lo cual se recomienda un cambio continuo del sistema de filtrado.

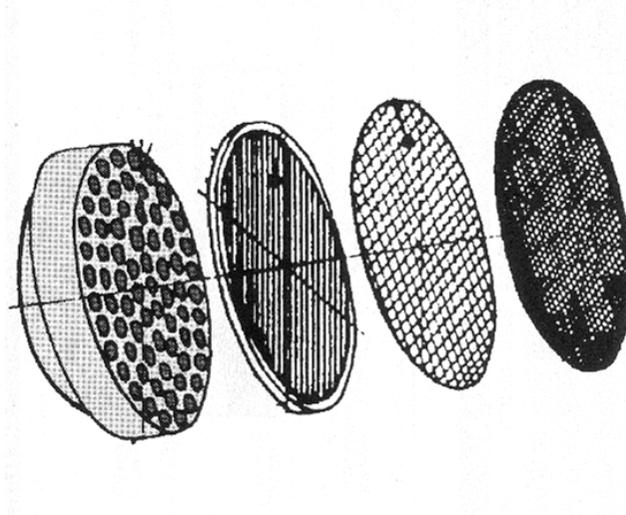
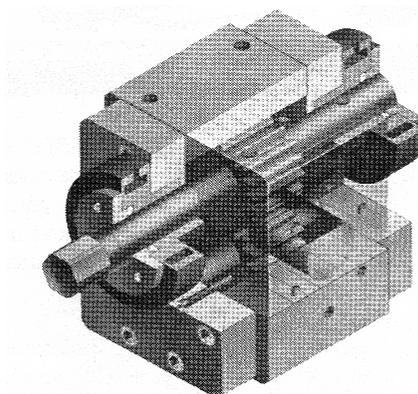


Figura 2.16 Diferentes tejidos de mallas. (4)

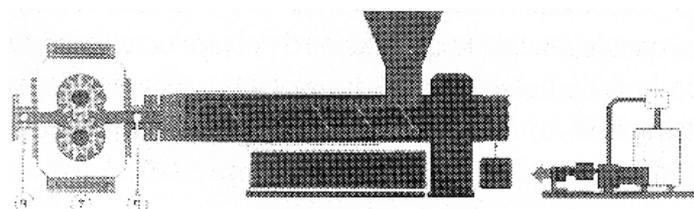
Los diversos sistemas de filtración se clasifican dependiendo el costo y las capacidades de filtración, los sistemas más sencillos son los grupos o paquetes de mallas que se colocan antes del plato rompedor, se utilizan por periodos largos de trabajo y no son sensibles a una contaminación, son útiles cuando se tiene una materia prima exenta de impureza. Cuando el proceso de extrusión demanda altos requerimientos de filtrado, se utilizan los cambiadores de mallas automáticos que se caracterizan por tener múltiples mallas continuas.

Bombas de engranes: son dispositivos que aumentan extremadamente la estabilidad del proceso de extrusión, por medio de una corriente de material fundido consistente y libre de variaciones, (Figura 2.17).

Figura 2.17 Bomba de engranes.⁽⁴⁾

Generalmente en todos los equipos de extrusión se observa una discontinuidad en el flujo del material fundido que pasa a través del dado. La discontinuidad es ocasionada por los siguientes factores: variación en la alimentación de la materia prima, cambios de velocidades del husillo y corriente eléctrica, fluctuaciones de la temperatura y desgaste de las paredes del equipo.

Al utilizar la bomba en la parte delantera del extrusor (Fig 2.18), se reduce o elimina en el mejor de los casos las variaciones del flujo, debido a que la bomba de engranes funciona como un dosificador de alta precisión, con la opción de aumentar la presión a la que el sistema requiera. Con la ayuda de la bomba de engranes se puede reducir la presión interna del extrusor, generando por consiguiente su menor desgaste.⁽⁴⁾

Figura 2.18 Arreglo de bomba de engranes en la parte delantera del extrusor.⁽³⁶⁾

2.2.2 Tipos de Extrusores.

En la actualidad existen diversos tipos de extrusores, cada uno con características diferentes, por ejemplo; extrusores de un husillo (monohusillo) y de doble husillo que giran para mezclar y bombear el material plástico; extrusor rotatorio, este tipo no tiene husillo y se trata principalmente de un barril que gira para dar un mezclado; extrusor de embutido, en este se utiliza un embolo que hace el trabajo para que pase el material a través del dado.

Los extrusores de un husillo son los más comunes para el procesamiento de plásticos. Para los propósitos de este trabajo solo se describirán los extrusores de un husillo y de doble husillo, esto se debe, a que la extrusión reactiva se lleva a cabo en estos tipos de extrusores.

2.2.3 Extrusor de Doble Husillo

Los extrusores de doble husillo son lo que tienen dos husillos rotando en la parte interior del barril del extrusor, y de acuerdo a que hay interacción entre ellos se clasifican. Los extrusores más importantes de doble husillo son los siguientes:

*Parcialmente conjugados (non-termeshing): los filetes de los dos husillos no interactúan entre sí, teniendo interacciones menores por las velocidades bajas que tienen en la operación, por lo cual no hay fuerza suficiente para el intercambio de material entre los husillos.

*Totalmente conjugados (intermeshing): los filetes de los dos husillos interactúan entre sí, es decir, entrando en los canales uno del otro y el material se dosifica por la misma rotación de los husillos.

Los extrusores de doble husillo también se clasifican de acuerdo a la dirección rotacional de los husillos, existen dos clases de dirección rotacional, Co-rotatorios y Contra-rotatorios

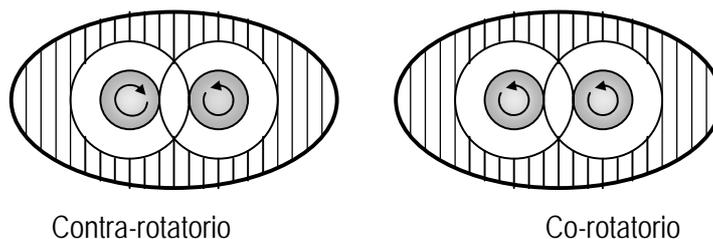


Fig 2.19 Tipos de giros rotacionales de los husillos en el extrusor.

El extrusor de tipo co-rotatorio, los husillos giran en la misma dirección y el material pasa de un husillo al otro, provocando un buen mezclado por el intercambio de material, en el tipo contra-rotatorio los husillos giran en direcciones opuestas pasando a través de ellos el material.

El diseño de un extrusor de doble husillo de tipo contra-rotatorio, los claros mecánicos deben ser pequeños para que el material se transporte a través del extrusor en cámaras independientes en forma de C.

En los claros mecánicos se puede presentar flujos de dispersión, por lo cual un poco de material se regresa a las cámaras y se remezcla nuevamente.

Los extrusores de acuerdo al contacto entre los husillos se clasifican en:

- *Separados o no conjugados
- *Tangenciales
- *Conjugados

Los conjugados se dividen en parcial y totalmente conjugados, entonces habría diferentes categorías cuando se combina con los husillos co-rotatorios y contra-rotatorios. Por lo general los husillos de clase tangencial y los separados se consideran dentro del grupo de los no conjugados⁽⁵⁴⁾.



Fig. 2.20 Clases de husillos.

En general el extrusor de doble husillo se clasifica por lo siguiente:

- *Parcialmente conjugados o Totalmente conjugados
- *Co-rotatorio o Contra-rotatorio
- *Separados, Tangenciales o Conjugados
- *Modalidad

En la tabla 8 se muestran las diferencias principales entre extrusor de un husillo y extrusor de doble husillo:

Extrusor de un husillo	Extrusor de doble husillo
<ul style="list-style-type: none"> -Tiene solo un husillo que gira dentro del barril del extrusor. -Material bombeado hacia delante por velocidades relativas de las paredes del husillo y la pared del barril. -Permite el flujo de presión en dirección contraria al flujo de arrastre a través del extrusor. 	<ul style="list-style-type: none"> -Tiene dos husillos que giran en co-rotacional o contra-rotacional que se sitúan en el interior del barril del extrusor. -Se clasifican dependiendo la clasificación geométrica. -La forma del transporte de material en el barril depende de la dirección, el contacto, y modalidad de los husillos.

Tabla 8. Extrusor de un Husillo vs Extrusor doble Husillo.

En el proceso de extrusión se puede llevar a cabo la funcionalización de polímeros por medio de diversas reacciones, entre ellas se encuentran las reacciones de injerto o entrecruzamiento de los grupos funcionales de la cadena polimérica, al conjunto del proceso y de las reacciones que se pueden presentar se le denomina extrusión reactiva.

El objeto de la extrusión reactiva es el de obtener nuevos materiales con mejores propiedades físicas y químicas. Este proceso presenta múltiples ventajas, de las cuales la que más se destaca por su importancia es la ventaja sobre factibilidad económica con la que se obtienen los polímeros funcionalizados.

Por mencionar algunos reactivos que se usan en la funcionalización de polímeros, se tienen a las mezclas poliméricas o la mezcla entre polímero con alguna sustancia química (ácido, peróxido, etc.).

A continuación se explicará un poco más el tema de la funcionalización de polímeros vía extrusión reactiva.

2.3 EXTRUSIÓN REACTIVA

La extrusión reactiva es donde se lleva a cabo el injerto de grupos funcionales en polímeros o monómeros, con una diversidad de reacciones químicas que se puedan presentar, con el objetivo de obtener características superiores a un polímero relativamente puro, mediante el procedimiento continuo de la extrusión.⁽⁵⁶⁾ La funcionalización de polímeros por extrusión reactiva permite hacer nuevos materiales para un mejor y mayor valor agregado.⁽⁴⁵⁾

Entonces, el término de "extrusión reactiva" se define como el sub-proceso continuo que utiliza un extrusor como un reactor tubular de tanque agitado, llevándose a cabo la modificación

química de grupos funcionales existentes de un polímero o monómero que fluye a través de un dado y se procede a hacer un injerto de grupos funcionales en el esqueleto de la cadena del polímero, para obtener un producto de mejores propiedades, mayor valor comercial y menores costos de producción.⁽⁴⁾

En la extrusión reactiva se combinan las dos operaciones siguientes:

- 1-. Las reacciones químicas para la síntesis o modificación de macromoléculas poliméricas.
- 2-. El procesamiento del polímero para fabricar productos terminados.

Esta combinación da como resultado un sistema eficiente de forma continua para la polimerización de monómeros o para la modificación de polímeros.^(3,9)

Por otra parte, la compatibilización de los polímeros funcionalizados es importante en la extrusión reactiva, debido a que la reacción de funcionalización depende principalmente de la naturaleza del polímero y del grupo funcional que se desee introducir, en el caso de las poliolefinas se tiene el problema de las reacciones laterales, es decir, el rompimiento de cadena y el entrecruzamiento, lo que afecta directamente al polímero funcionalizado en sus propiedades físicas y químicas.

En la tabla 9 se muestran algunos tipos de reacciones que se llevan a cabo por extrusión reactiva, para diferentes clases de compuestos:

Producto Final:	Materias Primas:	Tipo de Reacción:
Copolímeros de hule modificado	SAN más 1,3-butadieno	Radicales libres
Copolímeros de segmentos de 1,3-dienos y compuestos vinil aromáticos.	1,3 Dienos más compuestos vinil aromáticos	Copolimerización aniónica
Polimerizados a partir de monómeros etilénicamente insaturados	Monómero(s) etilénicamente insaturado(s).	Radicales libres
Polimerizados de α -olefinas	α -olefinas	Polimerización de coordinación
Copolímeros injertados de poliamidas y anhídrido maléico.	Poliamida más anhídrido maléico	Inserción
Aleación de poliestireno reactivo	Poliestireno reactivo más estireno, poliolefina o acrílico	Inserción
Poliuretano	Poliol más diisocianato más diamina aromática	Poliadición
Poli(tereftalato de etileno)	Tereftalato de bishidroxietilo	Policondensación
Poli(tereftalato de butileno)	Tereftalato de bishidroxibutilo	Policondensación
Poliamida	Precondensado	Policondensación
Poliarilato	Bisfenol-A más ácidos ftálicos	Policondensación
Polioximetileno	Trioxano más comonómeros	Polimerización iónica
Copolímero en bloque	Isopreno, 1,3-butadieno más estireno.	Copolimerización en bloque iónico
Poliamida 6	Caprolactama	Polimerización iónica
SAN	Estireno más prepolímero de acrilonitrilo	Copolimerización por radicales libres
Poli(etileno más acetato de vinilo)	Poli(etileno más acetato de vinilo)	Inserción por radicales
Poliestireno-anhídrido maléico	Poliestireno-anhídrido maléico	Inserción por radicales
Polialquimetacrilato	Ester de metacrilato	Polimerización por radicales

Tabla 9. Materiales Procesados por extrusión reactiva. Fuente: Rojas García, 1998.⁽⁴⁴⁾

2.3.1-. Ventajas de la Extrusión Reactiva

Las ventajas de la extrusión reactiva son las siguientes:^(44,34)

- Incremento de la relación superficie/volumen.* El extrusor transforma rápidamente al polímero, es decir hace pasar del estado sólido al estado líquido el polímero a funcionalizar, por lo cual hace incrementar la cinética de reacción de injerto en el polímero, el mezclado y la transferencia de calor.
- Control de la temperatura.* El extrusor debe de trabajar con la menor temperatura posible de proceso.

- c) Tiene el calor térmico reducido y aprovechado, el tiempo de procesamiento continuo es relativamente corto, teniendo un intervalo de 30 seg. a 30 min. y el rendimiento espacio-tiempo es mucho mayor.
- d) *La reacción se lleva a cabo sin disolvente.* En el extrusor se pueden procesar materiales muy viscosos sin la ayuda de un disolvente.
- e) *Reacción iniciada secuencialmente.* Algunos polímeros no se producen en reactores, pero si se pueden producir en un extrusor, por ejemplo, monómeros reactivos de injerto y oligómeros, como el anhídrido maléico con las poliamidas que pueden ser alimentadas por la inyección de diferentes cantidades.
- f) *Factibilidad económica.* Inversión inicial es alta, pero en sus costos de mantenimiento y operación son relativamente bajos.

2.4- FUNCIONALIZACIÓN DE POLÍMEROS

La funcionalización es una modificación química en donde se unen grupos funcionales a la cadena polimérica y a la vez confieren sus propiedades físicas y químicas al polímero modificado, la funcionalización se puede llevar a cabo por el proceso de extrusión reactiva, debido a que no se pueden unir grupos funcionales cuando se polimeriza un monómero. Los monómeros que se utilizan son inertes o no reactivos y no provocan una reacción química, por lo cual no hay injerto de grupos funcionales.

A través de la reacción de injerto ocurre la funcionalización de polímeros, la reacción consiste en la introducción y/o modificación de un grupo funcional existente al polímero a injertar.

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

El polímero funcionalizado se puede preparar por polimerización y copolimerización de monómeros reactivos, por modificación química, o por una combinación entre ambas partes.

Con la funcionalización se pueden obtener materiales con mejores propiedades, como la resistencia, elasticidad, permeabilidad, durabilidad, etc., debido a que hay una mayor interacción entre los materiales y el polímero funcionalizado, facilitando la producción de materiales compuestos.

La estructura del polímero funcionalizado varía de acuerdo al grupo funcional a injertar y el polímero. En la figura 2.21 se muestran ejemplos de estructuras posibles que puede presentar el polímero después de la funcionalización, y así se tienen:

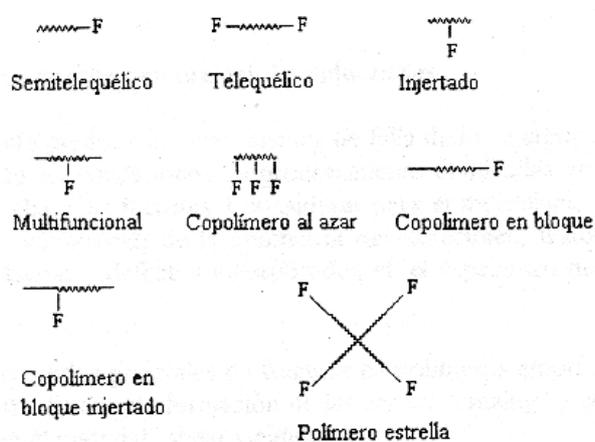


Fig 2.21 Estructura molecular de polímeros funcionalizados aniónicamente.⁽⁴⁴⁾

Un ejemplo de funcionalización se muestra en la figura 2.22, en donde se llevaron a cabo estudios para la funcionalización química del poliestireno. El poliestireno muestra ser susceptible a la síntesis de sustitución electrofílica aromática.

El poliestireno funcionalizado con grupos derivados del ácido sulfónico, se puede obtener mediante la reacción de sulfonación de poliestireno, o por la copolimerización de ácido 4-vinilbencensulfonado.⁽²⁰⁾

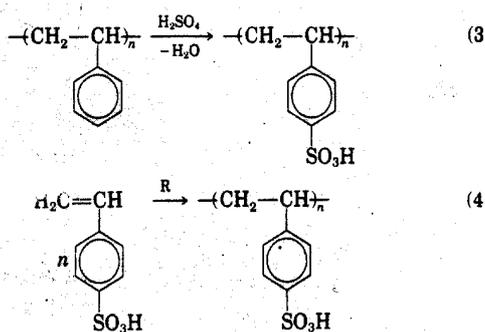


Fig 2.22 Modificación química del poliestireno.⁽²⁰⁾

El grado de sulfonación se puede hacer por co-polimerización del monómero funcional con un co-monómero no funcional, esta técnica utilizada se puede llevar a cabo bajo condiciones no extremas.⁽²⁰⁾

En la extrusión reactiva se puede llevar a cabo también la compatibilización de mezclas poliméricas, teniendo semejanza con la funcionalización. Estos dos tipos de procesos como se ha mencionado anteriormente, sirven para la obtención de nuevos productos.

En el caso de compatibilización, se está hablando de mezclas poliméricas. Tema que se revisará a continuación:

2.5- MISCIBILIDAD Y COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS POLIMÉRICAS

La extrusión reactiva es muy útil para llevar a cabo la compatibilidad de mezclas poliméricas inmiscibles, en este caso se presentan las reacciones de injercción para introducir o formar un copolímero compatible con los polímeros que se quieran mezclar. Las mezclas pueden ser modificadas para obtener copolímeros con mejores propiedades físicas y químicas, ya que los polímeros por si solos no satisfacen todos los requerimientos.^(44,8)

La obtención de mezclas poliméricas con propiedades superiores a los polímeros relativamente puros, depende principalmente de la compatibilidad del sistema.

En mezclas poliméricas, el mezclado se puede dar a nivel microscópico o macroscópico. El nivel microscópico es cuando la mezcla miscible presenta una sola fase (homogénea o heterogénea) y a nivel macroscópico las moléculas del polímero A están entrelazadas con las moléculas del polímero B.

En las mezclas inmiscibles deben de existir las fuerzas de atracción entre los polímeros, con un valor mayor a las fuerzas cohesivas intermoleculares de cada polímero. Las fuerzas de atracción son provocadas por las interacciones específicas de los grupos funcionales de los polímeros de la mezcla, este tipo de condiciones son difíciles de obtener por que son pocas las mezclas poliméricas que son totalmente miscibles. Las mezclas poliméricas están formadas por la fase dispersa y fase continua, la fase dispersa la compone el polímero de menor concentración, mientras que la fase continua la compone el polímero de mayor concentración.⁽⁸⁾

Las mezclas que no tienen una morfología miscible ni inmisible se le considera como una mezcla polimérica parcialmente miscible. Cuando la mezcla se encuentra en dos fases, es decir, en proporciones iguales, las fronteras entre las fases no se encuentran totalmente definidas, por lo que no existe un cierto de grado de compatibilidad.

En la tabla 10 se muestran algunos ejemplos de las mezclas más importantes que se hacen industrialmente y las propiedades que se busca mejorar:

Mezcla de Poliolefinas y otros	Propiedad a mejorar
Adición de LDPE a UHMWPE	Procesabilidad
Adición de LDPE a LLDPE	Procesabilidad
Adición de EPDM a PP	Resistencia al Impacto y soporta altas temperaturas
Adición de PP a EPDM	Materiales Termoplásticos
Adición de Nylon a HDPE	Impermeabilidad

Tabla 10 Mezclas poliméricas.

Las mezclas poliméricas se pueden obtener a través de diferentes maneras, a continuación se mencionaran algunos métodos de obtención:

-Método mecánico: método que generalmente se utiliza en un extrusor o un mezclador, por medio de presión o esfuerzos cortantes.

-Mecánico-químico: consiste en los esfuerzos que se generan durante el proceso, formando radicales libres por medio de una reacción de degradación. Los radicales libres a su vez reaccionan con el polímero y se obtiene un copolímero de injerto o de bloque.

-Mezclado químico: es hecha por aleaciones "in situ" y el entrecruzamiento, el entrecruzamiento puede formar redes interpenetradas (IPN's), redes semi-interpenetradas (SIN's) y redes elastoméricas (IEN's).⁽³⁾

-Mezclas en solución: se preparan disolviendo los constituyentes en un disolvente común, el producto se puede coagular para pasarlo en un proceso de fundido y formar perlas o pellets.^(45,46)

Otro aspecto de suma importancia en las mezclas poliméricas es la temperatura de procesamiento, que es a la cual los segmentos de las cadenas poliméricas tienen la energía suficiente para superar las fuerzas de atracción, pudiéndose mover vibracional y translacionalmente, a este tipo de temperatura se le llama *Temperatura de Transición Vítrea (Tg)*.⁽⁸⁾

La Tg es de gran ayuda en las mezclas poliméricas, por que proporciona información sobre la naturaleza de la mezcla, es decir, una mezcla miscible tiene una sola Tg, mientras tanto, una mezcla de dos fases tiene dos Tg, una Tg para cada fase de la mezcla.

La Tg se puede determinar generalmente por la prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC), este método proporciona un análisis térmico a través de una gráfica del calor absorbido o disipado por la muestra, en comparación con una referencia. La curva que presenta la gráfica muestra una inflexión que es ocasionada por el incremento del calor específico del polímero producido por el movimiento molecular.

CAPITULO 3

FUNCIONALIZACIÓN

La funcionalización de polímeros, como ya se ha mencionado, es el injerto o modificación de grupos funcionales ya existentes en la cadena polimérica a través de reacciones químicas, estas reacciones pueden suceder por medio de un extrusor reactivo de uno o varios husillos.

En la mayoría de las veces, la funcionalización de polímeros ocurre a través de reacciones de injerto, en donde se introduce un injerto polimérico que contenga el grupo funcional deseado. Para realizar modificaciones de grupos funcionales existentes, se hace reaccionar el polímero con alguna sustancia que pueda modificar el grupo funcional de una cadena polimérica.⁽²⁶⁾

Por lo general, además de los requerimientos específicos para llevar a cabo la reacción, se debe diseñar un extrusor reactivo que tenga la capacidad de aumentar la generación de área superficial y se pueda llevar a cabo la reacción en su mayor totalidad, además se debe de tener un control preciso en la alimentación y en el cuidado del calor que se pueda generar por la fricción que es ocasionado por el husillo.⁽⁴⁵⁾

En la extrusión reactiva se pueden llevar a cabo las reacciones de acoplamiento, reacciones entrecruzamiento, reacción de injerto, reacción de polimerización en masa o copolimerización, reacción de formación de copolímeros intercadena y reacción de funcionalización. En las reacciones de acoplamiento y entrecruzamiento se hace reaccionar un solo polímero con algún tipo de agente, agente condensante, agente de acoplamiento o un agente de entrecruzamiento, con el objeto de modificar el peso molecular o la viscosidad del fundido e inducir al injerto de grupos funcionales a la cadena polimérica y/o formación de ramificaciones o entrecruzamiento.

Los agentes de acoplamiento y entrecruzamiento reaccionan con ciertos grupos funcionales que se puedan encontrar en alguna parte de la ramificación de la cadena polimérica. Un agente de entrecruzamiento reacciona con algún grupo funcional de la cadena polimérica y puede o no incorporarse a la cadena final.

Los agentes de condensación pueden ser mono o polifuncionales y se utilizan para aumentar el peso molecular de la cadena del polímero. El agente solo reacciona con uno de los dos tipos de grupos funcionales, formando un polímero de cadena polimérica más larga y un producto secundario.⁽⁵⁶⁾

Los agentes de acoplamiento son polifuncionales y se utilizan para alargar la cadena polimérica o para formar ramificaciones. Este tipo de agentes se agregan durante la reacción y los polímeros que pueden ser acoplados por este tipo de agentes pueden tener funcionalidades cíclicas, anhídridos, epóxicas o con isocianato.^(8,26)

Además de las reacciones de polímeros antes mencionadas también se puede presentar la reacción de degradación controlada en la extrusión reactiva. La degradación controlada de polímeros consiste en una reducción del peso molecular, siendo perjudicial para la obtención de una cadena larga polimérica o para satisfacer algún criterio de diseño.

Las reacciones más importantes que se pueden llevar a cabo por extrusión reactiva son:

- Polimerización en masa o copolimerización
- Reacciones de inserción o injerto
- Obtención de copolímeros
- Reacciones de acoplamiento y entrecruzamiento
- Reacciones de funcionalización.

3.1 POLIMERIZACIÓN EN MASA

Cuando un monómero o una mezcla de monómeros se hacen reaccionar para obtener un polímero de alto peso molecular se le llama polimerización en masa. La polimerización en masa se puede llevar a cabo en un extrusor reactivo, siendo alimentado de monómeros puros o prepolímeros de baja viscosidad que se puedan polimerizar a altas temperaturas.

En algunos casos de la reacción de polimerización en masa, un segundo polímero se predissuelve en la solución de monómero que se alimenta al extrusor reactivo, creando una red de polímero o un sistema de dos fases. El cambio de la viscosidad que se encuentra en la mezcla de reacción es de hacerse notar, ya que en todos los casos de la polimerización en masa la viscosidad puede aumentar rápidamente conforme va transcurriendo la reacción a lo largo del extrusor, provocando así la difícil transferencia de calor que se presenta en el tambor del extrusor.

Los extrusores que se utilizan para llevar a cabo la polimerización en masa son diseñados para transportar simultáneamente el material alimentado inicialmente y el producto que pasa a través de los diferentes segmentos del barril del extrusor. El gradiente de temperatura se eleva por el calor exotérmico de la reacción de polimerización y la diferencia de viscosidad de la mezcla en reacción ayuda a controlarlo hasta ciertos límites.

En el extrusor se puede provocar el venteo, que consiste en aplicar una presión reducida antes de la salida del extrusor, ayudando a retirar el monómero o subproductos volátiles que no reaccionan, de esta forma se logra el control del grado de polimerización, pudiendo obtener un producto de composición uniforme.

La polimerización en masa se debe de procesar a la temperatura más alta posible, esto es para acelerar la velocidad de reacción y al mismo tiempo optimizar la operación del equipo.

La polimerización en masa de un extrusor reactivo se puede presentar uno de los dos tipos de polimerizaciones; polimerización por condensación o polimerización por adición. La polimerización por condensación es cuando algunos átomos se desprenden de las extremidades finales del monómero y no pasan a formar parte del polímero, el monómero si pasa a formar parte del polímero. La polimerización por adición es cuando la molécula entera de monómero pasa a formar parte del polímero.⁽²⁶⁾

3.2 REACCIONES DE INJERTO

En las reacciones de injerto que se llevan a cabo por extrusión reactiva, se hacen reaccionar al polímero fundido con un monómero, mezcla de monómeros o un compuesto químico (ácido, anhídrido, peróxido), con la finalidad de formar injertos de grupos funcionales en la cadena polimérica. Los iniciadores más comunes que se utilizan en las reacciones de injerto son los iniciadores de radicales libres. En algunos de los extrusores reactivos que se utilizan para llevar a cabo este tipo de reacciones se pueden incluir secciones de mezclado intenso y segmentos de husillo, con el objeto de exponer al máximo el área de la superficie del polímero substrato con el agente de injerto. Por mencionar algunos casos, el monómero a injertar es alimentado en la tolva del extrusor y en otro caso es inyectado en la corriente del fundido del polímero substrato, bajo condiciones que permitan que la gran parte de la superficie del polímero este expuesta para su modificación química. La adición del peróxido al extrusor reactivo se puede hacer de diferentes maneras: premezclándolo con el polímero substrato, en forma de concentrado y alimentarlo por la tolva, o alimentarlo por un segmento del barril antes o después de la inyección del monómero.

El monómero y otros compuestos volátiles que se encuentran dentro del extrusor y no reaccionan, se remueven mediante el venteo al vacío en una zona de desvolatilización antes de la salida de la boquilla del extrusor.^(56,26)

Dependiendo del tipo de monómero que se llegue a emplear, el proceso de injerto puede competir con la homopolimerización del monómero. Para minimizar el fenómeno de la homopolimerización es necesario el mezclado eficiente del monómero con el polímero, probablemente para algunos casos se puede requerir la formación de homopolímero, además del polímero injertado. Los monómeros con tendencia a la homopolimerización, la longitud de la cadena polimérica que resulta del injerto debe ser lo suficientemente extensa para que el producto final se pueda considerar como un copolímero injertado, el cual tendrá propiedades físicas diferentes que el propio polímero substrato no puede tener por si solo.

Dependiendo de las reactividades individuales, es decir, de las relaciones molares de los reactivos, de la temperatura de procesamiento y de la concentración del iniciador principalmente, la longitud de la cadena injertada puede ser muy corta e incluso algunas veces presentarán una sola unidad de monomérica, en este caso el polímero que funciona como reactivo se puede mantener relativamente sin cambio de sus propiedades mecánicas, en contraste con sus propiedades químicas.

3.3 FORMACIÓN DE COPOLÍMERO INTERCADENA

Se le llama copolímero intercadena al producto que se obtiene de la reacción de dos o más polímeros. En el extrusor se puede llevar a cabo alguno de los cinco procesos mediante los cuales se forman copolímeros intercadena. En la tabla 11 se muestra cada proceso y el tipo de copolímero que se obtiene como producto.

Nº de Proceso	Proceso	Tipo de copolímero obtenido
1	Ruptura de cadena/Recombinación	En bloque y aleatorios AAAAABBBBBB+AABBBBBBAAA+ AABBAAABBB etc.
2	Grupo final del primer polímero + grupo final del segundo polímero	En bloque AAAAABBBBBB
3	Grupo final del primer polímero + grupo funcional intermedio del segundo polímero	A A –BBBBB A A –BBBBB A
4	Entrecruzamiento covalente: Grupo funcional intermedio del primer polímero + grupo funcional intermedio del segundo polímero O Cadena principal del primer polímero + cadena principal del segundo polímero.	Injertado (red entrecruzada) Injertado (red entrecruzada)
5	Formación por enlace iónico	Usualmente injertado (entrecruzado)

Tabla 11. Procesos químicos para la formación de copolímeros intercadena en Extrusores Reactivos

La formación de copolímeros intercadena a través de la ruptura de cadena es seguida por la recombinación (Proceso Nº 1 Tabla 11). Este tipo de proceso es reportado como un método para formar copolímeros aleatorios o en bloque mediante la extrusión reactiva, la desventaja de esto es que no se ha estudiado muy a fondo y por lo cual solo existen algunos ejemplos que se reportan en

la literatura de materiales útiles que se producen de esta forma. Los copolímeros resultantes son obtenidos como mezclas con homopolímeros que se encuentran degradados, presentando amplias distribuciones de peso molecular.

En las primeras etapas de algunos procesos, los copolímeros en bloque predominan sobre los copolímeros aleatorios, de los cuales la literatura reporta escasos resultados. Si los copolímeros en bloque tienen pesos moleculares menores que el resultado de la suma de los dos homopolímeros que se utilizan como reactivos, pueden no ser tan efectivos si se utilizan como agentes compatibilizantes de mezclas.

Cuando se efectúa en el proceso N° 2 de la tabla 11 los copolímeros de bloque son formados por la reacción entre los grupos finales de cada unidad monomérica,

En algunas veces el proceso en donde se obtiene un copolímero aleatorio, se parece a los métodos que se usan para la degradación controlada de homopolímeros, particularmente la degradación mecánica-química de polímeros de adición ha sido utilizada tanto para la formación de copolímeros como para la degradación controlada.

La formación de copolímeros intercadena, en la mayoría de los casos, involucra la combinación de grupos reactivos de un polímero tipo A con grupos reactivos de otro polímero tipo B, para la formación de un copolímero en bloque o injertado con peso molecular casi igual a la suma de pesos moleculares de los dos homopolímeros, esto se presenta en los procesos N° 2, 3, 4 y 5 de la tabla 11.

En los extrusores reactivos también es posible la formación de copolímero intercadena por entrecruzamiento, tanto iónico como covalente.

- Entrecruzamiento covalente: Los grupos funcionales intermedios de un polímero A reaccionan con los grupos funcionales intermedios de un polímero B, para la formación de un enlace covalente.
- Entrecruzamiento iónico: Los grupos ácidos y los grupos carboxílicos que están unidos a un polímero pueden ser intermediarios para la formación de un copolímero intercadena, por medio de una protonación de los grupos básicos de un segundo polímero, llevando a una asociación de cadena.

Comúnmente en la mayoría de los ejemplos de formación de copolímeros por entrecruzamiento iónico, los grupos funcionales iónicos y carboxílicos (sulfónicos o ácidos fosfónicos) se encuentran presentes en ambos polímeros, encontrándose parcialmente neutralizados por un catión metálico, por lo general divalente, el cual puede formar un puente entre las cadenas poliméricas de los dos polímeros durante el proceso de la extrusión reactiva.⁽²⁶⁾

La extrusión reactiva se ha utilizado para algunos casos para la formación de copolímeros, como los polímeros con grupos químicos que forman especies iónicas, o comúnmente llamados polímeros enmascarados. El uso de ionómeros enmascarados es de gran utilidad ya que puede originar una menor liberación de energía durante el proceso de extrusión reactiva, por lo cual, la auto-asociación iónica no necesita sobreponerse antes de que ocurra la formación de la intercadena de copolímero.

3.4 REACCIONES DE ACOPLAMIENTO Y ENTRECruzADO

Las reacciones de acoplamiento pueden involucrar algunos de los siguientes reactivos:

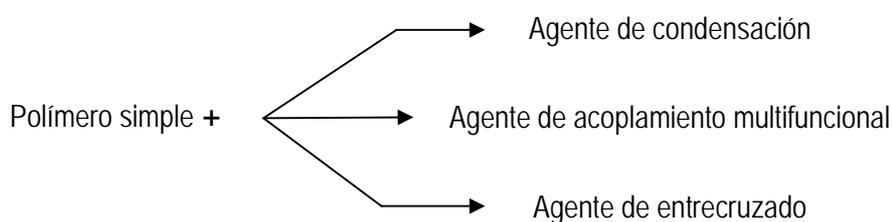


Fig 3.1 Tipos de agentes que se pueden utilizar en reacciones de acoplamiento

Los tres tipos de agentes que se mencionan en la fig 3.1 para la reacción de acoplamiento, se utilizan principalmente para aumentar el peso molecular por crecimiento de cadena (por extensión o ramificación) o para incrementar la viscosidad del fundido por medio del entrecruzamiento. Los polímeros más capaces para ser utilizados en este tipo de reacción contienen en su cadena polimérica grupos terminales o ramificaciones, con la capacidad de reaccionar con agentes de condensación, acoplamiento y entrecruzamiento. La diferencia entre los agentes de condensación con los agentes de acoplamiento, es que los agentes de condensación se usan para aumentar la longitud de la cadena del polímero y contienen dos grupos funcionales diferentes en los extremos finales, por mencionar algunos ejemplos se tiene al Nylon y al polietileno tereftalato (PET).⁽⁵⁾

Los agentes de condensación pueden ser mono o polifuncionales y se utilizan para aumentar el peso molecular del polímero. El agente solo reacciona con uno de los dos tipos de grupos funcionales, formando un polímero de cadena polimérica más grande y un producto secundario de bajo peso molecular y volátil, así como el agua. Cuando reaccionan los dos grupos funcionales, el agente de condensación trabaja como un grupo saliente que no se incorpora dentro de la cadena polimérica.⁽⁵⁶⁾

Los agentes de acoplamiento son polifuncionales y son utilizados para alargar la cadena polimérica o formar ramificaciones en polímeros, ya sea con uno o con dos diferentes tipos de grupos funcional. Este tipo de agentes se agregan durante la reacción y los polímeros que pueden ser acoplados por este tipo de agente son los mismos que se utilizan para la formación de un copolímero intercadena, pueden tener funcionalidades cíclicas, anhídridos, epóxicas, oxazolónicas, o con isocianato.⁽⁵⁶⁾ Este tipo de agentes reaccionan con dos o más cadenas de polímero y se incorpora en la extremidad final de la cadena extendida o ramificada del polímero.

El agente de entrecruzamiento reacciona con algún grupo funcional de la cadena polimérica y puede o no ser incorporado al producto final que es obtenido. Un polímero con entrecruzamiento se logra cuando el agente de entrecruzado reacciona con dos o más cadenas, por medio del enlace covalente o cuando provoca la activación entre las cadenas para la iniciación de la reacción.

Entre los entrecruzamientos existe el entrecruzamiento iónico, el cual se puede realizar mediante la neutralización de grupos ácidos en un polímero con sales metálicas, por ejemplo, Zn, Mg, Al, Na o K, de los cuales el Zn, Mg y Al son polivalentes (2 iones valencia en su última capa) y el Na y K son monovalentes (1 ión valencia en su última capa).

El entrecruzamiento por medio de la formación de enlaces iónicos puede darse a través de cationes divalentes o trivalentes. Los cationes monovalentes (Na y K) originan un entrecruzado por medio de una atracción ión dipolo. Con cualquier otro tipo de catión se forma una morfología en la cual existen dominios de especies iónicas concentradas en el seno del polímero.

Los extrusores reactivos deben de tener una sección de mezclado intenso para que sean los adecuados para las reacciones de acoplamiento y entrecruzado. En algunos casos el extrusor reactivo que se utiliza para la polimerización en masa es similar al extrusor reactivo que se utiliza para las reacciones de acoplamiento y entrecruzamiento, debido a que el gradiente de viscosidad es muy parecido cuando se pasa de un polímero de baja viscosidad que es acoplado o entrecruzado a la formación de un producto polimérico de alta viscosidad.^(56,8)

Por otra parte, la polimerización en masa y las reacciones de acoplamiento y entrecruzamiento son reacciones que se utilizan en la funcionalización. Estas reacciones tienen funciones diferentes, por lo que en la tabla 12 se muestra una comparativa entre estas.

Polimerización en masa	Reacciones de acoplamiento y entrecruzado
Se provoca el crecimiento de cadena de oligómeros de bajo peso molecular o prepolímeros, por la reacción con agentes de acoplamiento.	
Los oligómeros tienen peso molecular menor a 10,000 g/gmol con alguna otra aplicación a parte de funcionar como precursores de polímeros de alto peso molecular.	Los oligómeros tienen un peso molecular mayor a 10,000 g/gmol y/o tienen alguna aplicación comercial claramente definida.
	Cuando el agente de acoplamiento no sea comúnmente uno de los componentes de la reacción de polimerización.

Tabla 12⁽⁴⁴⁾ .Polimerización en masa vs reacciones de acoplamiento y entrecruzamiento

3.5 REACCIONES DE FUNCIONALIZACIÓN

El tipo de reacciones de injerto incluye la funcionalización de polímeros por reacción de injerto con monómeros insaturados, por mencionar algunos de estos monómeros tenemos a los trialcóxidos silanos vinílicos, oxazolona, epóxidos, anhídrido maléico, etc, de los cuales se puede tener alguna tendencia para homopolimerizarse.

Los extrusores convencionales tienen características que permiten aplicar el proceso de extrusión reactiva, muchas de estas características podrían ser comunes entre todos los tipos de extrusores, como la longitud del barril de extrusión, temperatura, volumen de producción, etc. Los extrusores también tienen limitantes que se deben de considerar cuando se hace la selección de un equipo extrusor, algunas de ellas son: diseño geométrico del husillo, número de husillos, boquillas, velocidad del husillo, etc.

En el proceso de extrusión reactiva, el aspecto principal en un enfoque químico es la cinética de reacción deseada.

En las aplicaciones de las diferentes reacciones químicas para la obtención de nuevos sistemas poliméricos o nuevas condiciones de proceso, existen algunos puntos importantes en la extrusión reactiva:

- La reacción química debe tener una energía de activación lo suficientemente baja para que este dentro de las condiciones de proceso deseado.
- En el caso de las reacciones químicas con velocidad de reacción lenta o polímeros de lenta fusión, se puede elevar la temperatura de extrusión hasta un punto en donde el polímero o reactivos adicionales no se comienzan a degradar, excepto cuando la degradación del reactivo sea una reacción deseada.
- Utilizar un catalizador para llevar a cabo la reacción química deseada en polímeros de lenta fusión.
- Cuando se utilicen polímeros cuyo punto de fusión sea más alta que la que se necesita en la reacción química deseada, se recurre a la plastificación o lubricación para hacer disminuir la temperatura de fusión del polímero hasta el nivel que sea adecuado para que ocurra la reacción.
- El mezclado del extrusor debe ser el suficiente para que los grupos reactivos reaccionen, prediciendo los efectos térmicos de la disipación de calor producido por los efectos viscosos que se derivan de la aplicación de potencia al husillo del extrusor.

En este trabajo se discuten algunos artículos sobre la modificación y funcionalización de poliolefinas vía extrusión reactiva para la obtención de nuevos productos poliméricos. Estos artículos se enfocan principalmente a estudiar el efecto del tipo de iniciador, las condiciones de proceso y eficiencia de injercción.

Así mismo se ha llevado a cabo el injerto de ácido itacónico y glicidil metacrilato con polipropileno, siendo este iniciado con peróxidos orgánicos antes de la reacción de injercción.

La estructura química del o de los productos en las reacciones de injerto para un sistema polímero-peróxido, depende principalmente de la naturaleza y concentraciones del polímero y del peróxido. En el proceso de extrusión reactiva, la reactividad del iniciador (peróxido) y su disolución en los componentes de la mezcla a reaccionar, pueden influir notablemente el curso del injerto y la conversión de la misma. Un pobre mezclado da lugar ó favorece resultados erróneos.^(27,56)

Pesetskii,⁽²⁷⁾ et. al., estudiaron el efecto de peróxidos orgánicos sobre el Injerto de polipropileno con ácido itacónico y glicidil metacrilato, lo cual realizó en un extrusor monohusillo de 36 mm de diámetro, L/D=20, velocidad de 27 rpm y una velocidad de corte de 30 s⁻¹. La temperatura del extrusor en la zona de fusión es 175°C, para la zona del tambor y de salida es 195°C.

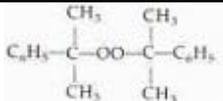
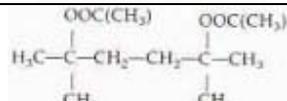
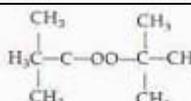
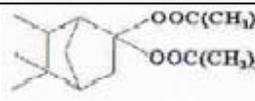
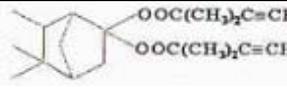
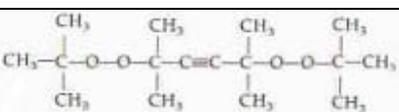
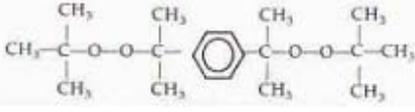
Peroxido	Clave	Formula	δ (J-cm ⁻³) ^{0.5}	Concentración de oxigeno activo (%)
Peróxido de Dicumilo	DCP		17.4	5.92
2,5-Dimetil-2,5-di(ter-butil peroxi)-hexano	L-101		15.5	11.03
Peroxido ter-butil	TBP		15.3	10.95
2,2di(ter-butil peroxi)-5,5,6-trimetil biciclo[2.2.1]heptano	D-1		16.1	10.17
2,2-Di(3-metil-1-butano-3-ylperoxi)-5,5,6-trimetil biciclo [2.2.1]heptano	D-2		16.3	9.57
2,5-dimetil-2,5-di(ter-butil peroxi)-hexino-3	L-130		15.0	10.2
Di(ter-butil peroxi-isopropil)benceno	P-14		16.4	9.0

Tabla 13. Peróxidos⁽²⁷⁾

Este experimento se llevó a cabo con diferentes peróxidos, los cuales tienen la función de iniciadores. A través de diversas pruebas se estudiaron los sistemas para saber cual es el mejor peróxido para el injerto con ácido itacónico (IA) y el glicidil metacrilato (GMA). En la tabla 13 se muestran los peróxidos utilizados.

Los productos finales que se obtuvieron en el experimento fueron:

- Polipropileno injertado de glicidil metacrilato (PP-g-GMA)
- Polipropileno injertado de ácido itacónico (PP-g-IA)

- **PP-g-GMA:**

Comparando los valores de eficiencia de injerto con los resultados de MFI (índice de fluidez), indica que el mejor peróxido que obtuvo los mejores resultados fue con los peróxidos P-14 y D-2.

El MFI es una característica que se relaciona directamente con peso molecular del PP, por lo que entre más bajo sea el MFI mejores características va a tener el producto final.

El peróxido P-14 tuvo el mayor valor de eficiencia de injerto, debido a que los demás peróxidos se empiezan a descomponer a temperaturas de 96°C, 86°C y 30°C aproximadamente, por lo cual pierden su efecto reactivo.

Al aumentar las concentraciones de los peróxidos DCP y L-101; el DCP no se tiene un cambio notable en la eficiencia de injerto pero si una disminución de MFI, esto indica una degradación del PP. El peróxido L-101 disminuye su MFI y su eficiencia de injerto, por tanto las concentraciones de los peróxidos si son importantes para los sistemas. Cuando todos los peróxidos a excepción del P-14 se encuentran en la zona caliente del extrusor se volatilizan y disminuyen su concentración, por consecuencia resulta una menor eficiencia de injerto, lo cual no se ve con el P-14.

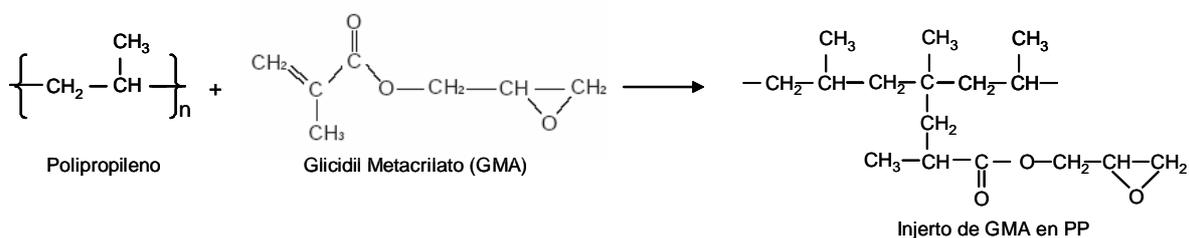


Fig 3.2 Reacción de injerto del GMA en PP

- **PP-g-IA:**

En el caso del ácido itacónico, los peróxidos de mayor eficiencia son el P-14, L-101 y el DCP, se utilizó el IA a la misma concentración de GMA. El experimento se llevo a cabo en las mismas condiciones de reacción y operación que en el caso anterior.

La eficiencia de P-14 se debe a:

- Es fácil de disolver y tiene buena compatibilidad con PP.
- El intervalo de temperaturas de descomposición térmica es semejante a las temperaturas que se utilizan en el extrusor.

Con los peróxidos térmicos inestables D-1, D-2 y TBP se obtuvo la menor eficiencia debido a la inestabilidad térmica de estos compuestos, lo que lleva a concentraciones mas bajas en el seno de la reacción.

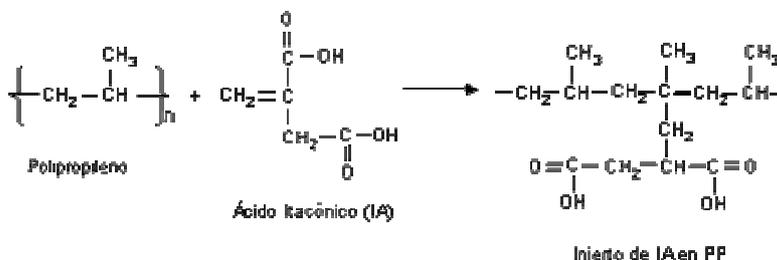


Fig 3.3 Reacción de injerto de IA en PP

Con el injerto de IA en PP iniciado con peróxidos, es posible obtener un producto injertado con propiedades aproximadamente iguales a las obtenidas con un injerto GMA en PP. Tanto la naturaleza del peróxido como del iniciador determinarán la eficiencia del injerto, así como el grado de degradación de la cadena polimérica.

Para alcanzar un alto rendimiento de injerto en un polímero, los peróxidos deben de tener una afinidad termodinámica al PP, es decir, las propiedades de solubilidad y temperatura de ebullición de los peróxidos deben ser cercanas a las propiedades del PP, para que coincidan con el régimen térmico del extrusor reactivo. La concentración y tipo de peróxido son importantes para un balance deseable entre la eficiencia del injerto y el grado de degradación.

Otro estudio que se ha llevado a cabo en el caso de poliolefinas, es la modificación de polietilenos para obtener mejores propiedades. Las poliolefinas se modifican pocas veces con peróxidos orgánicos para alterar la procesabilidad y propiedades mecánicas, estos peróxidos pueden inducir un entrecruzamiento lo que provoca un encadenado de moléculas que conduce a muchos cambios en las propiedades del polímero, se sabe que el entrecruzamiento químico de polietilenos se puede aumentar por el uso de coagentes, estos coagentes no solamente mejoran la eficacia de las reacciones de entrecruzamiento si no también mejoran las propiedades de los productos finales. El entrecruzamiento da una mayor mecánica a temperaturas altas.

Sheela Kumari,⁽⁴⁷⁾ et. al., estudiaron la modificación de LDPE y LLDPE con peróxido de dicumilo (DCP) y el efecto del coagente en la modificación del peróxido procesado en un extrusor monohusillo.

La extrusión reactiva se realizó en un laboratorio con DCP, cianurato de tialilo (TAC) y polietilenos de diferentes densidades. Se llevaron a cabo las reacciones de entrecruzamiento entre los polietilenos en presencia de peróxidos, con el objeto de encontrar las concentraciones óptimas de los peróxidos DCP y TAC, para obtener un nuevo material con mejores propiedades físicas, químicas y mecánicas.

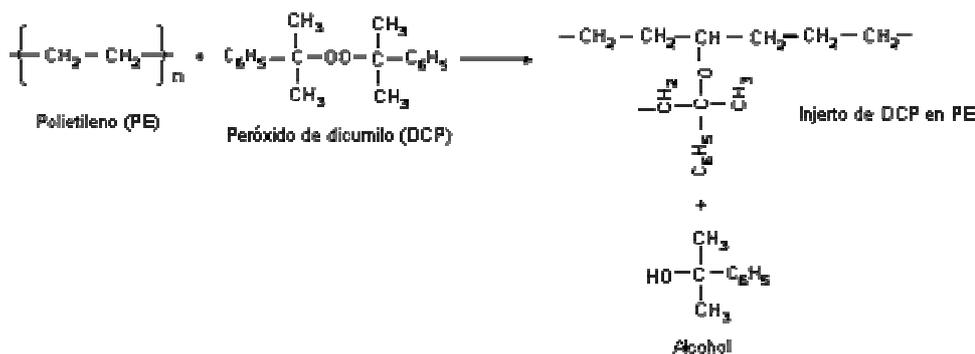


Fig 3.4 Reacción de injerto de DCP en PE

El autor reportó que con un aumento del torque en formulaciones que contienen DCP se favorece el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, debido a que a 140°C se registra el torque máximo para las mezclas de DCP-LDPE y DCP-LLDPE, por tanto esta temperatura se considera la óptima para la modificación química. La mezcla mencionada muestra un grado de entrecruzamiento mayor que la mezcla de DCP-LDPE, lo que se debe al mayor número de átomos terciarios de LLDPE.

Un aumento en la viscosidad se obtiene gracias a la adición de DCP al polímero a injertar, con este aumento de viscosidad se favorece el entrecruzamiento.

Con el aumento de la velocidad de corte disminuye la viscosidad aparente de los polímeros modificados y sin modificar, debido al calentamiento que hay por la fricción que ocurre entre el husillo y la mezcla en el tambor del extrusor.

Con estos resultados el autor concluyó que un husillo con $L/D = 25$ se puede utilizar para la extrusión reactiva de polietilenos (LDPE y LLDPE), las condiciones óptimas para este proceso son 140°C , 60 rpm, relación 50:50 de LDPE/LLDPE, concentraciones de DCP del 1% y 0.5% en peso de TAC.

Así mismo se han llevado a cabo estudios de procesamiento reactivo de poliolefinas con anhídrido maléico (MAH) y glicidil metacrilato (GMA).

Chandranupap⁽⁷⁾, et. al., estudiaron el procesamiento reactivo de PP y LLDPE con anhídrido maléico (MAH) y glicidil metacrilato (GMA) en presencia de estireno, dimetil sulfóxido (DMSO) y dimetil acetamida (DMAC). El objeto de este experimento es examinar y comparar el grado de injercción del MAH y del GMA en los polímeros antes mencionados.

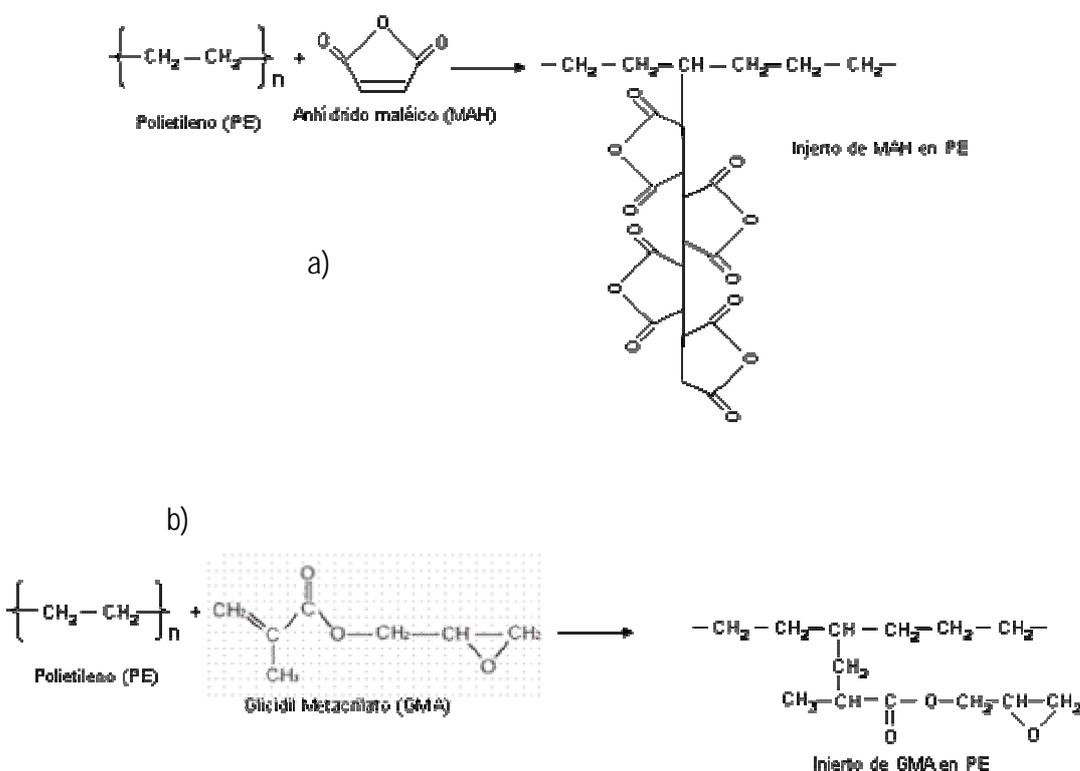


Fig 3.5 Reacción de injerto a) PE-g-MAH; b) PE-g-GMA

En este caso el torque puede usarse como un indicador para predecir algunas propiedades, tales como el contenido de gel y el porcentaje de injercción.

En este experimento se utilizaron monómeros de derivados carboxílicos no saturados, que son el anhídrido maléico (MAH) y el glicidil metacrilato (GMA), entre otros, estos monómeros se pueden injertar en la cadena del polietileno por medio de radicales libres.

En este estudio se determinaron los parámetros siguientes: Contenido de gel, grado de injercción, determinación de la eficiencia de injerto de GMA, determinación de la eficiencia de injerto, y se determinó la eficiencia de injerto del GMA y del MAH.

El efecto del iniciador (peróxido) se estudia en el torque, ya que al aumentar el nivel de entrecruzamiento aumenta el torque, y cuando se presenta un corte de cadenas del PP el torque disminuye. También el uso de aditivos pueden favorecer o no al entrecruzamiento, propiedades físicas y mecánicas del polímero modificado.

Este diseño experimental es una herramienta muy útil en la construcción de un conjunto de sistemas experimentales que puede analizarse efectivamente por métodos estadísticos.

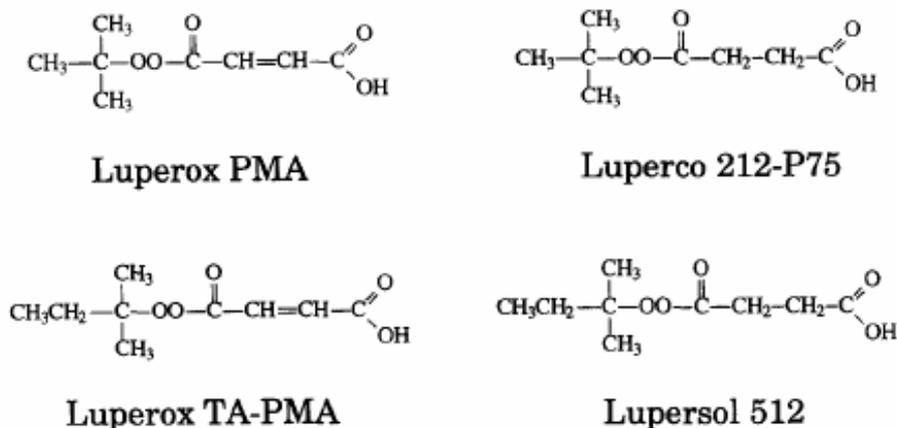
Si a los polietilenos funcionalizados con MAH y GMA se les agrega como aditivo monómero de estireno se mejoran las propiedades químicas, físicas y mecánicas, como también el proceso de los polímeros funcionalizados. Estas propiedades se pueden apreciar para el sistema PE-MAH-ST, este sistema presentó los mejores resultados de índice de injerto y tiempo de reacción.

Por otra parte, también se ha estudiado la carboxilación de polipropileno por extrusión reactiva con peróxidos funcionalizados.

La introducción de peróxidos orgánicos a los polímeros favorece en ciertos casos a la eficiencia de injerto a través de las reacciones de injerto. Para el perfeccionamiento de la compatibilidad y la miscibilidad de los peróxidos con el polímero a modificar, se necesita un buen comportamiento del carácter orgánico de los reactivos para el buen desempeño en los cambios de la estructura molecular del polímero, y por tanto, un buen desempeño de las reacciones de injerto.

Laurent Assoun⁽²³⁾, et. al., hicieron una comparación en base a la eficiencia de injerto en diversas series de experimentos, utilizando peróxidos orgánicos para la funcionalización de polipropileno, con el objeto de mejorar las propiedades del polímero.

La serie de los peróxidos funcionalizados que se utilizaron en el experimento tienen la estructura molecular que se muestran en la figura 3.6.

Fig. 3.6 Estructuras químicas de peróxidos funcionalizados⁽²³⁾

Como resultado se encontró que los pesos moleculares de los polipropilenos funcionalizados a las mismas condiciones presentan una variación importante, es decir, conforme aumenta la concentración de cada peróxido aumenta el peso molecular, llegando a un límite y después disminuye.

Bajo las condiciones de proceso definidas, el polipropileno funcionalizado con Lupercos 212 tiene el valor más alto de MFI (índice de fluidez), los dos peróxidos Luperox tienen bajas MFI. El polipropileno puro tiende a tener un valor más grande que el polipropileno funcionarizado con Supersol, el cual también tiene valores intermedios de MFI.

Generalmente todos los resultados de las pruebas están en función de los diferentes grupos funcionales que presentan los peróxidos, de esto depende principalmente la reacción de entrecruzamiento, la solubilidad y la eficiencia de injerencia en la cadena polimérica, por lo cual se tienen diferencias en los mecanismos de reacción entre el polímero y el peróxido. Debido a esto es necesario controlar las concentraciones de los reactivos para evitar la degradación del polipropileno y hacer más eficiente el grado de injerencia.

También llevado a cabo estudios para determinar el efecto de la injerencia del anhídrido maléico MAH en poliolefinas elastoméricas.

Premphet, et. al.⁽⁴⁰⁾ estudiaron la determinación del índice de fluidez que presenta el copolímero elastomérico etileno-octeno funcionalizado con anhídrido maléico en presencia de peróxido de dicumilo que funciona como iniciador. El experimento lo llevo a cabo por medio de extrusión reactiva en un extrusor de doble husillo.

El propósito de este trabajo es el de producir un copolímero con funcionalidad reactiva y estudiar sus características elastoméricas.

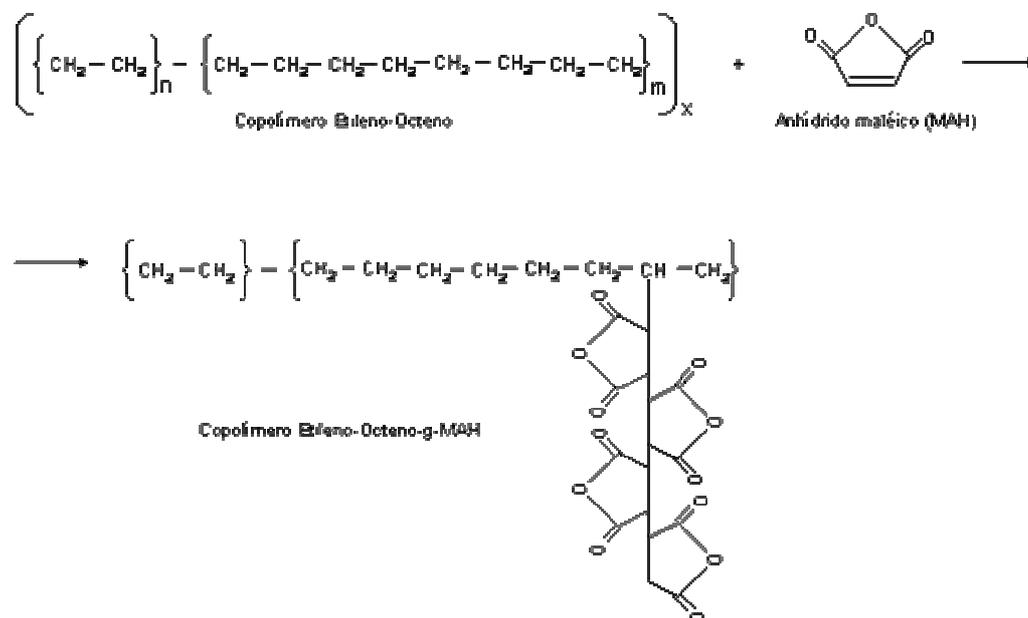


Fig. 3.7 Reacción de Injerto Copolímero Etileno-Octeno-g-MAH

En el transcurso de la extrusión reactiva se destacan algunas variables importantes, como por ejemplo, el efecto del iniciador y concentraciones de los monómeros, porcentaje de injerto, grado de entrecruzamiento que se presenta en el producto y la resistencia mecánica del producto injertado.

El grado de entrecruzamiento depende directamente de las concentraciones del monómero y del peróxido. Incrementando la concentración del iniciador se aumenta la eficiencia de injercción (con el mismo el tiempo de residencia) y la cantidad de gel (producto entrecruzado).

Se concluye, que el incremento de contenido de gel en el producto injertado da como resultado un cambio significativo en la resistencia mecánica, es decir, el producto final presenta en sus propiedades mecánicas una baja extensibilidad y una baja resistencia.

Así mismo, otro de los trabajos se ha llevado a cabo la funcionalización Alder Ene del polipropileno a través de extrusión reactiva.

Thompson, et. al,⁽⁵¹⁾ desarrolló un experimento en donde un polipropileno isotáctico comercial primero se degrada y subsecuentemente es funcionalizado con anhídrido maléico a través de la reacción Alder Ene a temperaturas superiores de los 200°C, interviniendo catalizadores de cloruro de rutenio y cloruro de estaño. El proceso es por medio de un extrusor de doble husillo co-rotacional.

La caracterización del producto final se llevo a cabo por espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía de permeación de gel.

Si incrementa la temperatura y la concentración de anhídrido maléico se mejora notablemente la mezcla en el extrusor, con lo cual se obtuvieron las concentraciones óptimas para el mejoramiento del transcurso de la reacción.

La contribución catalítica de las especies de ácido de Lewis se evaluaron y se encontró la concentración del cloruro de rutenio, este sirve para aumentar un 16% de grado de reacción, en comparación con el cloruro estaño que funciona como catalizador en la reacción de Alder Ene.

Por otra parte Shi⁽⁴⁸⁾ et al. realizó también el estudio de funcionalización de polipropileno isotáctico con anhídrido maléico por extrusión reactiva.

Shi⁽⁴⁸⁾ et al., analizaron las estructuras químicas y parámetros moleculares de los productos finales obtenidas a través del injerto de PP con anhídrido maléico por extrusión reactiva.

Las muestras se trabajaron en un extrusor reactivo de doble husillo de giro co-rotacional, el diámetro de los husillos eran de 30mm, con una L/D= 44, del cual 28 es de la zona de mezclado y 16 es para el fundido. El barril se encontraba dividido en once segmentos, cada uno con su propio sistema de calentamiento.

Del experimento se concluyó que la homopolimerización del anhídrido maléico no puede ocurrir bajo las condiciones de proceso establecidas inicialmente, por lo que el autor propuso un mecanismo modificado, el cual utilizó para llevar a cabo el proceso de injerto de anhídrido maléico en polipropileno.

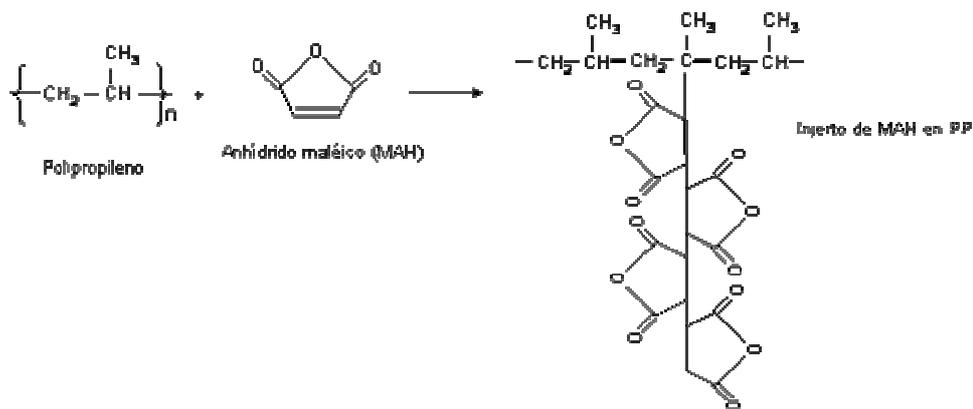


Fig. 3.8 Reacción de injerto de MAH en PP

Por último también se ha estudiado la injercción de melamidas funcionales en oligómeros y poliolefinas.

Sulek Peter⁽²⁸⁾, et. al. trabajaron en la modificación de poliolefinas, principalmente en polipropileno injertado con melamidas. En este caso se eligieron dos tipos de melamidas con buena factibilidad comercial para su fácil obtención. Estas melamidas fueron utilizadas como reactivos para la reacción de injercción con copolímero etileno-propileno (EPR) y polietileno (PE).

Los compuestos que se utilizaron para el injerto en los oligómeros son el ácido benzoico maleimido (ABM) y el N-Fenilmaleimida (NFM). El 2,5-dimetil-2,5-di-(terbutil peróxido) -3-hexino (Luperox 130) se utilizaron como iniciadores. Se trabajo en un extrusor de un husillo, las especificaciones no están expuestas por lo que no se mencionarán.

Entre lo más sobresaliente de los resultados que presento el autor, determino que cuando se presenta un aumento de las concentraciones de monómero y de la temperatura de reacción, se puede incrementar la cantidad de oligómero modificado.

La modificación de polipropileno vía extrusión reactiva se hizo en un extrusor monohusillo, injertando ABM en PP en presencia de un iniciador Luperox 130, a 100 rpm y 170/180/190°C, tiempos de residencia entre un intervalo de 40 a 60 segundos. El porcentaje de injerto se determinó por medio de espectroscopia infrarroja.

Conforme aumenta la concentración de Luperox 130 en el sistema melamida ABM-g-PP, se provoca una disminución en el torque de husillo, el porcentaje de injerto aumenta y disminuye sin mantenerse estable. La concentración óptima de Luperox 130 en donde se obtiene el mayor porcentaje de injerto de ABM en PP es de 0.5% y 1% en peso.

El sistema melamida NFM-g-PP a concentraciones de 1% en peso de NFM y 0.5% en peso de iniciador, la compatibilidad entre el NFM y el polipropileno resulto ser muy pobre y como resultado se obtuvo una mezcla heterogénea, por tanto no se tuvo injercción de esta melamida en el polipropileno.

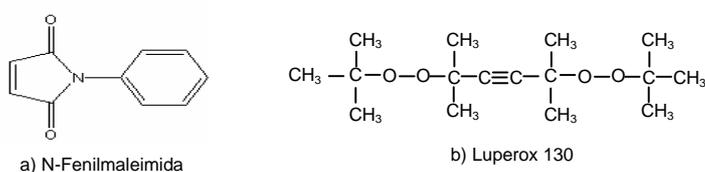


Fig. 3.9 Estructura química del a) Maleimida; b)Iniciador

CAPITULO 4

COMPATIBILIZACIÓN

Una mezcla polimérica se puede utilizar para la obtención de un producto con mejores propiedades, por lo cual es de gran importancia la compatibilidad que existe entre los polímeros o copolímeros que intervienen en la mezcla. La compatibilidad de una mezcla polimérica depende de que tan miscible son los componentes del sistema, por lo que las mezclas a parte de dividir las en que si es una mezcla homogénea o una mezcla heterogénea (nivel microscópico), se deben de dividir para algunos fines, si es una mezcla miscible, inmiscible o parcialmente inmiscible (nivel macroscópico). Entre mayor sea el grado de compatibilidad en una mezcla polimérica, mejores serán las propiedades químicas, físicas y mecánicas de la mezcla que se obtiene del sistema.

Por lo anterior se mencionan a continuación los temas de mayor importancia en la compatibilidad de las mezclas poliméricas.

4.1- IMPORTANCIA DE LAS MEZCLAS POLIMÉRICAS

Los polímeros se pueden clasificar dependiendo sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, campos de aplicación, etc., en la actualidad se dividen básicamente los polímeros en dos grupos, el primero es el de consumo masivo, en el cual se integran los polímeros con buenas propiedades y bajo precio, como son el PE, PS, PVC, PP, entre otros; el otro grupo esta constituido por polímeros de bajo consumo y alto precio, estos se aplican en la industria de la construcción, componentes de maquinas, etc. como por ejemplo el poliuretano.

En los últimos años se ha incrementado el interés por la investigación y desarrollo de las mezclas poliméricas, los motivos principales que explican esta dedicación por parte de los investigadores y técnicos de desarrollo en las aleaciones de polímeros, es el que se ha podido comprobar que mediante una adecuada combinación de polímeros es posible llenar importantes lagunas tecnológicas en el conjunto del área de los materiales termoplásticos. Con el auxilio de la tecnología de las aleaciones de polímeros se puede concebir y obtener materiales termoplásticos de moldeo.⁽²⁾

Las mezclas poliméricas entre poliolefinas son muy importantes, principalmente por las combinaciones que pueden existir entre esta familia y la mejora de las propiedades que se pueden obtener, por lo cual, dependiendo para que se vaya a utilizar el producto final de una mezcla, dependerán las combinaciones que existan entre las poliolefinas.

El significado de mezclado es la mezcla íntima de dos o más polímeros, se puede dar a nivel microscópico o macroscópico, el microscópico es donde la mezcla puede ser homogénea o heterogénea, y en el nivel macroscópico no se presenta la separación entre las fases, pero si un grado de compatibilidad entre los componentes.

4.2.- MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE MEZCLAS POLIMÉRICAS

Las mezclas poliméricas son estructuralmente mezclas de diferentes homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc; estos pueden tener estructura química al azar, alternados, por injerto, en bloques, tipo peine o estrella.⁽²⁵⁾

Las mezclas poliméricas no solo son para modificar las propiedades de los polímeros, sirven también como modificadores de impacto, resistencia a la abrasión, hacer mas amorfo o cristalino un polímero, incrementos en polaridad, entre otras muchas cosas. Se pueden obtener las mezclas por medio de los siguientes métodos:

-*Método mecánico*: este método se lleva a cabo generalmente por un mezclado de los materiales fundidos en un extrusor o en un mezclado por medio de presión o esfuerzos cortantes. Para mezclas de polímeros amorfos, la temperatura del proceso debe estar por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada uno de los constituyentes o a una temperatura mayor a la temperatura de fusión (T_m) en el caso de las mezclas que contengan polímeros semicristalinos.

-*Método mecánico-químico*: dependiendo de la estabilidad térmica de los polímeros que se estén mezclando, los esfuerzos mecánicos que se generan durante el proceso de extrusión reactiva pueden iniciar alguna reacción de degradación de polímero, promoviendo la formación de radicales libres, estos radicales libres reaccionan con el polímero presente y por lo cual se va a obtener un copolímero de injerto o en bloque.

-*Mezclado químico*: se hace a través de reacciones "in situ" (proviene del latín y significa "en el lugar o sitio") y el entrecruzamiento de los constituyentes poliméricos, produciéndose una interpenetración de cadenas entrecruzadas en redes de polímeros con estructuras diferentes. En el entrecruzamiento se pueden formar redes interpenetradas de polímeros (IPN's), redes semi-interpenetradas de polímeros (SIN's) e interpenetrado de redes elastoméricas (IEN's).

-*Mezclas en solución*: se preparan disolviendo los constituyentes en un disolvente común, la solución debe tener la misma viscosidad para que posteriormente se someta a un mezclado

intensivo. Para obtener la aleación polimérica la solución producto se puede coagular para pasarlo en un proceso de fundido y formar perlas o pellets.^(45,46,1)

4.3-. COMPATIBILIZACIÓN DE MEZCLAS POLIMÉRICAS

Cuando se habla de una mezcla polimérica nos referimos a la mezcla de dos o más polímeros, los componentes se pueden mezclar por fusión o por disolución. Las mezclas a escala microscópica pueden ser homogéneas o heterogéneas.

Una mezcla polimérica a nivel microscópico presenta solo una fase a nivel molecular, moléculas de polímero tipo A mezcladas con un polímero tipo B. Para que una mezcla binaria sea miscible, la fuerza de atracción entre los dos polímeros se tiene que superar parcialmente la fuerza cohesiva intermolecular que existe en cada uno de los polímeros del sistema. Las atracciones interpoliméricas resultan de las interacciones específicas de los grupos funcionales del polímero tipo A con los diferentes grupos funcionales del polímero tipo B; sin embargo, esto sucede raramente cuando las mezclas poliméricas son miscibles.

Las mezclas poliméricas dependen del grado de miscibilidad, por lo que se dividen en: mezclas miscibles y mezclas parcialmente miscibles.

Los sistemas miscibles, muestran una sola temperatura de transición vítrea (T_g), que se localiza entre las dos temperaturas de transición vítrea de los componentes. Para este caso, las mezclas se comportan como si fuere un solo componente, generalmente estas mezclas son transparentes (a excepción de cuando hay una modificación de impacto en el material) y se pueden moldear en distintas formas.

Las mezclas que muestran una baja miscibilidad son las más comunes, como por ejemplo, el PVC/ABS, Policarbonato/ABS y PVC/Acrílico.

Un sistema parcialmente miscible es cuando una mezcla polimérica no es totalmente miscible ni completamente inmisible. Los polímeros parcialmente miscibles pueden formar una mezcla completamente miscible, cuando cada uno de los polímeros presentes se encuentren en concentraciones menores, pero estas mezclas tienden a la separación de fases.

Cuando se tiene una mezcla de polímeros parcialmente miscibles se encuentra el sistema en dos fases, las fases no tienen límites bien definidos debido a que las moléculas del polímero tipo A pueden penetrar dentro de la fase del polímero tipo B y viceversa.

El mezclado molecular que ocurre en la interfase de una mezcla parcialmente miscible de dos fases puede estabilizar los dominios y mejorar la adhesión interfacial, por lo que estas mezclas de dos fases comúnmente tienen buenas propiedades en general. Muy pocas mezclas de polímeros existen en un estado de equilibrio termodinámico. El grado de mezclado intermolecular se ve afectado por la consecuencia en el historial térmico.

4.4-. TERMODINÁMICA DE MEZCLAS POLIMÉRICAS

En una mezcla polimérica se encuentran presentes dos o más polímeros o copolímeros, pudiéndose clasificar en función de la homogeneidad que presenten.

Generalmente los polímeros no son termodinámicamente miscibles o compatibles, debido a que tienen altos pesos moleculares. Para que pueda haber una miscibilidad en una mezcla polimérica, la energía libre de Gibbs (energía libre de mezclado) debe ser negativa. Para poder tener un resultado negativo en el cálculo de la energía libre de Gibbs (ecuación 1) hay dos posibilidades:

- a) Que la entalpía sea negativa, que es el resultado de una interacción específica, o
- b) La entropía sea positiva

$$\Delta G^M = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (\text{Ecuación 1})$$

La entalpía de mezclado (ΔH) es el factor que domina la miscibilidad de los polímeros de alto peso molecular. También el ΔH depende principalmente del peso molecular y además es una medida del cambio de energía que se asocia con las interacciones intermoleculares.

El término de entropía (ΔS) muestra el cambio de energía asociado al cambio de los arreglos moleculares. La variación del cambio en la entropía es inversamente proporcional al peso molecular de los polímeros de la mezcla, por lo que entre mayor es el peso molecular, menor será el número de posibles arreglos disponibles para los segmentos de moléculas ligadas covalentes.

La miscibilidad de una mezcla polimérica se define en términos del equilibrio termodinámico, el cual es considerado dentro de los intervalos de variables independientes bajo las cuales la energía de mezclado tiene un valor negativo.

En la determinación del grado de miscibilidad de la mezclas se pueden emplear las siguientes técnicas experimentales: análisis de microscopía electrónica, calorimetría diferencial de barrido (DSC), resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de IR, transformadas de Fourier (FTIR), barrido láser, turbidimetría, análisis mecánico dinámico (DMA) etc.

Hay otros factores que pueden favorecer a la miscibilidad de las mezclas de polímeros, como la polaridad, peso molecular, atracción de grupos, relación polímero/polímero y cristalinidad, de las cuales se hablarán a continuación.^(3,44,46,1)

-Polaridad: Se refiere a la similitud de las estructuras de los polímeros a mezclar, entre mayor sea esta similitud, mayor será la facilidad de encontrar miscibilidad entre los polímeros.

-Peso molecular: Los polímeros que poseen pesos moleculares parecidos, tienden a ser más miscibles que los polímeros que tienen pesos moleculares muy diferentes. Otro punto de vista a expresar es que los polímeros con pesos moleculares bajos generan un mayor grado de azar, generando con esto un aumento en la entropía, favoreciendo así la miscibilidad del sistema.

-Atracción de grupos funcionales: Cuando existen grupos funcionales en donde hay transferencia de carga ión-dipolo y puentes de hidrógeno es más fácil que ocurra la miscibilidad del sistema.

-Relación polímero/polímero: Es posible que algunos polímeros sean solubles en otros, en ciertas cantidades específicas.

-Cristalinidad: Cuando se forman cristales en un polímero se tiene un sistema de dos fases y provoca consecuencias en la compatibilidad, es decir, si en una mezcla polimérica se forman cristales por parte de los polímeros, se genera otra fase en el sistema, obteniendo así un sistema de dos fases cristalinas.⁽⁴⁹⁾

Así mismo, en la termodinámica de mezclas poliméricas se encuentran dos tipos de morfologías, la primera se observa en la dinámica de separación de fases, el segundo tipo se controla por el equilibrio termodinámico, en donde el tamaño y forma de las fases es determinante para la minimización de la energía total del sistema.⁽¹⁾

4.5- AGENTES COMPATIBILIZANTES

Los agentes compatibilizantes son los que ayudan a las mezclas con el problema de inmiscibilidad, permiten la dispersión de una fase en la matriz continua, mejoran la estabilidad del sistema para evitar la separación de las fases y las propiedades mecánicas de las mezclas inmiscibles. Estos compatibilizantes se agregan a la mezcla como el tercer componente, reaccionando con la funcionalidad del otro componente durante el proceso, formando un copolímero de bloque o injerto.

Dos polímeros forman una mezcla miscible cuando tienen alguna de las siguientes características:

- Identidad en el segmento estructural
- Diferencia en el parámetro de solubilidad (δ) < 1, por lo general < 0.2 unidades.
- Cuando se tienen grupos funcionales capaces de generar enlaces covalentes, iónicos, donador aceptor o de hidrógeno entre los polímeros.

Usualmente existen compatibilizantes en bloque o injerto, los cuales se introducen en la mezcla logrando la disminución de la energía interfacial entre las fases. Los pesos moleculares de los segmentos en los copolímeros en bloque o en injerto, muestran una gran influencia en la compatibilización. Cuando el peso molecular del segmento es bajo, el injerto también es bajo, teniendo así una adhesión interfacial pobre, pero cuando el peso molecular es alto, el injerto también es alto, este será limitado por el volumen de los segmentos.⁽¹⁾

En esta parte del trabajo se discuten algunos artículos sobre la compatibilización de poliolefinas vía extrusión reactiva para la obtención de nuevos productos poliméricos. Estos artículos se enfocan principalmente a estudiar los tipos de reactivos (polímero e iniciador), las condiciones de proceso y grado de compatibilidad.

Recientemente se ha estudiado la compatibilización "in situ" (en el lugar) por extrusión reactiva, especialmente en poliolefinas, esto es debido a los grupos funcionales de las poliolefinas que no son reactivos. Usualmente se utilizan dos enfoques en la extrusión, el primer enfoque es el de "two-step" (proceso de dos pasos), el primer paso de este proceso consiste en seleccionar que polímeros se van a funcionalizar, el segundo paso consiste en alimentar y mezclar al extrusor los

polímeros para llevar a cabo la reacción de injerto. La otra clase de enfoque en la extrusión es la de "one-step" (proceso de un solo paso), aquí intervienen polímeros de bajo peso molecular, en donde se agregan a mezclas derretidas para iniciar la reacción de injerto y así formar co-polímeros de bloque/injerto durante la extrusión reactiva.

Xu-ming Xie,⁽⁵⁹⁾ et.al., estudiaron la degradación y la compatibilidad que se tiene con la adición de monómeros multifuncionales a mezclas de PP/PS, en donde algunos monómeros multifuncionales con doble ligadura se agregan a un extrusor de un husillo (L/D= 25 y a una velocidad de 30 rpm) en combinación con un peróxido (DCP), para mezclas de PP/PS. La caracterización de los productos compatibilizados se hizo por: FTIR (infrarrojo por transformada de Fourier), SEM (Microscopía de barrido), MFI (índice de flujo derretido).

El autor concluye que los productos que funcionan como agentes compatibilizantes (PP-g-DCP), los monómeros multifuncionales con dobles ligaduras y de cadena larga, ofrecen un mejor injerto y grado compatibilidad con PP. Los monómeros GTL y TPGDA tienen buena compatibilidad con el PP y el PS, por lo cual se tiene una buena eficiencia e índice de injerto para el sistema PP-g-PS.

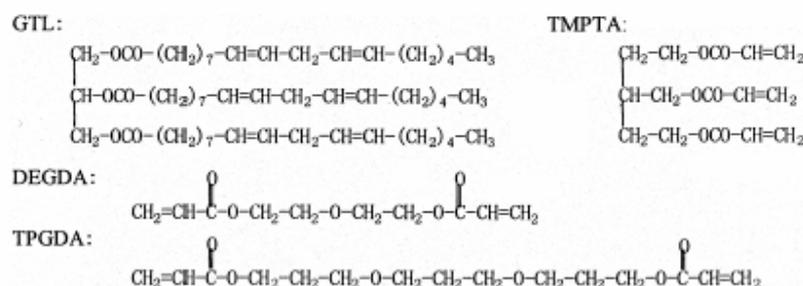


Fig. 4-1 Monomerós multifuncionales

Con la incorporación de PS a la mezcla polimérica es de gran ayuda para la obtención de productos con mejores propiedades que el PP simple no puede presentar, la compatibilidad entre los dos polímeros influye mucho en el injerto de grupos funcionales, por lo cual, si se tiene un sistema con polímeros compatibles entre ellos mismos, se obtendrá un producto con mejores propiedades físicas y mecánicas, como por ejemplo, el índice de fluidez y la resistencia tensil.

La flexibilidad de las moléculas de los monómeros y la reactividad de la doble ligadura contenida en la molécula son cruciales para la reacción de injerto, este tipo de reacción se propaga mejor y más fácilmente si la cadena molecular de los monómeros multifuncionales es larga y en las partes externas se tengan dobles ligaduras.

Así mismo la comercialización de materiales poliméricos a nivel ingeniería a crecido en su mayoría, por lo que el hombre se a obligado a desarrollar métodos diferentes para la modificación química del polímero. La mayoría de los polímeros tienden a ser inmiscibles y son caracterizados por una estructura de dos fases, la interferencia entre ellas son una razón de baja procesabilidad y propiedades físicas. El mejoramiento de adhesión entre las fronteras de las fases se pueden tratar por compatibilización química, es decir, introduciendo un tercer componente a la mezcla de los polímeros.⁽⁵⁶⁾

Kelar,⁽²²⁾ et. al., estudiaron la mezcla de polietileno de baja densidad con poliamida 6 vía extrusión reactiva, en donde utiliza un extrusor reactivo que determina las interferencias mecánicas y térmicas de la mezcla reactiva. El objetivo del experimento de Kelar, es analizar la influencia del prototipo (diseño extrusor y condiciones de proceso) de mezcladores estáticos y dinámicos (La mezcla típica o estática y dinámica se realiza en la tolva del extrusor), sobre la eficacia de injerto del anhídrido maléico en polietileno de baja densidad (LDPE) en presencia del peróxido de benzoilo.

El polímero funcionalizado LDPE-g-MAH es adicionado simultáneamente al extrusor y es utilizado como agente compatibilizante para la mezcla LDPE/PA6.

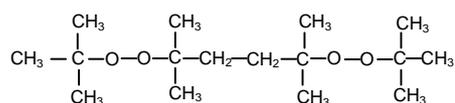
Para la preparación de la funcionalización y de la mezcla de los polímeros, se utilizo un extrusor con un husillo de 16 mm de diámetro con L/D= 22:1, a una velocidad de corte de 100 s⁻¹ para la mezcla dinámica y 50 s⁻¹ para la mezcla estática.

Los resultados son los siguientes: existe un aumento de la resistencia a la tensión cuando aumenta la concentración de PA6. Todas las mezclas con extrusión de mezclas dinámicas se caracterizan por una resistencia mayor que las mezclas extruidas por extrusión típica, también presentan una adhesión pobre de la PA6 al LDPE, lo cual provoca la ruptura del espécimen. En las mezclas de tipo mezclado dinámico se presentan aspectos y propiedades favorables tales como, el tamaño de partícula y el mejoramiento de la adhesión interfacial entre las superficies de los polímeros, estas propiedades son ocasionadas por la formación de copolímeros LDPE-g-PA6

Se concluye que en la extrusión reactiva es importante la mezcla posterior de los reactivos que se lleva en la tolva del extrusor antes de la entrada del barril, esto es para tener una mejora notable en el injerto de grupos funcionales al polímero y en las propiedades físicas y químicas del producto.

En las mezclas de polímeros se intenta establecer el efecto del peso molecular de la matriz polimérica, pero la variación en el tamaño de partícula impide la determinación del mismo. El tamaño de partícula del polímero tiene un efecto en la ductibilidad y en el tamaño constante de partícula, con la disminución del peso molecular de la matriz se puede lograr cambiar el peso molecular del polímero. Un método para tratar la mezcla de polímeros consiste en agregar un peróxido durante la extrusión, con el objeto de provocar la degradación de la matriz del polipropileno, este peróxido frecuentemente es usado para la degradación controlada del polipropileno.⁽⁵⁶⁾

Así mismo se ha llevado a cabo la mezcla de polietileno y hule, en presencia de un peróxido (Trigonox 101). Van Der Wal⁽⁵³⁾, et.al., muestran el efecto de la cristalinidad matriz y el peso molecular matriz sobre la temperatura dúctil quebradiza de mezclas de PP-EPDM, este se lleva a través de extrusión reactiva en un extrusor de doble husillo de giro co-rotacional, 25 mm de diámetro de husillos y una L/D= 33.



Trigonox 101

Fig. 4.2 Peróxido iniciador

La temperatura de transición dúctil-frágil (T_{bd}) corresponde al valor medio de la energía máxima y mínima que se absorben en el impacto, es decir, es aquella en la cual el material cambia de presentar una fractura dúctil a una fractura frágil. A continuación se mostraran los resultados que obtuvieron.

La T_{bd} es afectada por las propiedades del polipropileno, como por ejemplo, el peso molecular y cristalinidad principalmente. A medida que se incrementa el peso molecular disminuye la cristalinidad y aumenta la temperatura de transición dúctil. Aumentando la cristalinidad aumenta la resistencia a la tensión pero disminuye la resistencia a la fractura, siendo este un material frágil, si se disminuye el peso molecular no afecta la resistencia tensil, pero disminuye la resistencia de la tensión.

Agregando una fase de hule a la mezcla, la ductibilidad del PP puede mejorarse, sin embargo, cuando se agrega el hule la resistencia a la tensión disminuye.

Concluye el autor que con el aumento del peso molecular de la matriz la T_{bd} en la mezcla incrementa, debido a que el tamaño de partícula aumenta con respecto al peso molecular. El

adicionamiento del peróxido a la mezcla es un método efectivo para el funcionamiento del MFI alto. Un tamaño de partícula grande y una T_{bd} baja resulta positivo.

Utilizando concentraciones cercanas a 0.15% en peso de peróxido en el sistema que se va a injertar, da como resultados un MFI relativamente alto y una T_{bd} baja.

Por otro lado, para lograr una compatibilización in situ entre polímeros inmiscibles se necesita formar un copolímero a través de un proceso químico durante el proceso de mezclado, este copolímero tiene la función de un compatibilizador, el cual reduce la tensión superficial en la interfase de los polímeros, haciendo posible la compatibilización.

Las mezclas de poliolefinas con poliestireno son difíciles de compatibilizar por técnicas de compatibilización, por lo cual, solo el uso de aditivos de alto costo haría posible dicha compatibilización. Desde el punto de vista del reciclado de polímeros se requiere utilizar a los polímeros y una técnica de compatibilización de bajo costo.⁽⁵⁰⁾

La compatibilización de bajo costo se puede obtener por dos diferentes caminos:

- 1) Utilizando la sensibilidad del radical libre de la poliolefina y poliestireno, a través de un peróxido que tiene la función de un iniciador en la reacción de injerto entre los polímeros PE y PS.
- 2) Utilizando la reactividad del anillo de benceno del PS seguido de la alquilación Friedel-Crafts.

Para cada una de estas opciones se forman injertos de PE-g-PS durante el mezclado. Estas técnicas tienen una importancia en el reciclado de desperdicios de mezclas de poliolefinas con poliestireno.

El estudio sobre el desarrollo de la compatibilización del sistema Poliolefinas/PS por medio de la alquilación Friedel-Crafts en el proceso de extrusión reactiva fue realizado por Sun⁽⁵⁰⁾, et. al., en este experimento han demostrado que las mezclas PE/PS se pueden compatibilizar con la ayuda de un copolímero de injerto PE-g-PS, este copolímero se formo en un mezclador en presencia de un catalizador/cocatalizador de $AlCl_3$ /Estireno. La ventaja de utilizar este tipo de catalizadores es que presentan un costo relativamente bajo, además de que permiten obtener un alto potencial de reciclado.

Se utilizó un extrusor de un husillo de 25 mm de diámetro y dos tipos de husillos, cada uno con diferente L/D. El husillo más largo se diferencia del corto por la extensión de la sección de mezclado suplementario.

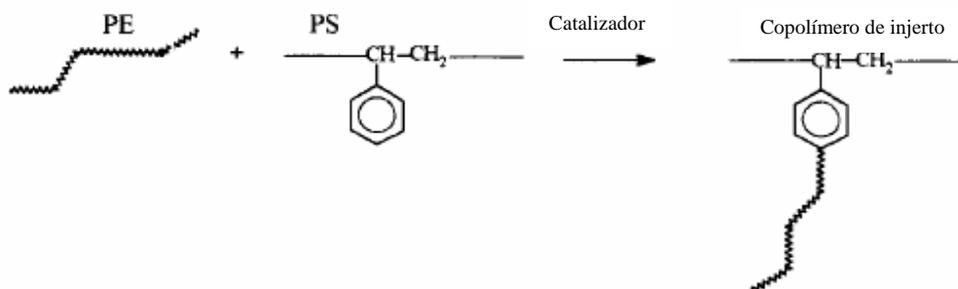


Fig. 4.3 Formación del copolímero de injerto PE-g-PS

Concluyendo, el autor llegó a lo siguiente: utilizando un extrusor con un husillo largo se puede observar una eficiencia mayor de injerto, comparado con el husillo corto. En el husillo largo se presenta en mayor grado la reacción de degradación, este tipo de reacción afecta mucho las propiedades del producto final, debido a que hay un mayor tiempo de residencia.

Cuando se procesa el producto final (que se obtiene a través del husillo largo) con husillo corto para procesar a través de una segunda extrusión, se obtiene un producto con mejores propiedades, como es la resistencia tensil y la elongación a la rotura, que los productos obtenidos con los otros dos tipos de extrusión citados (extrusión de un solo paso), presentando una reacción de degradación baja y una injercción mayor. La extrusión de dos pasos presenta solo un alza en los costos de operación del equipo por la doble extrusión del polímero, sin embargo los beneficios que se obtienen en este proceso son más que los perjuicios.

Por otro lado, el eEPDM (epóxido etileno propileno dieno) puede ser utilizado en el método de modificación para aumentar la resistencia al impacto de varios polímeros como el PBT (Poli(tereftalato de butileno)), PC (policarbonato) o el nylon.

Generalmente el nylon de alta resistencia se obtiene por la adición de eEPDM que permite injertar el grupo funcional anhídrido maléico en la cadena del nylon.

Xue-Hui Wang,⁽⁵⁸⁾ et. al., realizaron varios experimentos basados en copolímeros de injerto de eEPDM-g-nylon-6, con el objeto de hacer reaccionar el grupo epóxido del eEPDM con el último grupo funcional del nylon-6, el cual este eEPDM puede actuar como un compatibilizador interfacial

entre el nylon-6 y la fase dispersante del caucho EPDM, mejorando las propiedades de entrecruzamiento del nylon-6, el proceso fue llevado a cabo a través de un extrusor de un husillo.

Por lo que concluye Xue-Hui, es que las propiedades físicas del producto mejoran notablemente a concentraciones mayores de 24% en peso de caucho para el sistema de nylon-6/EPDM, tal es el caso de la resistencia a la intensidad de impacto de Izod,

El tamaño de partícula de 0.7 a 2 μm que presenta el sistema nylon-6/EPDM favorece también las propiedades físicas del producto, gracias al epóxido que se encuentra injertado en el EPDM. El sistema formado por la mezcla de nylon con EPDM sin epóxido presenta un mayor tamaño de partícula, lo cual en base a lo anterior, implicaría una disminución de las propiedades mecánicas. Las dos mezclas tienen como agente compatibilizante al copolímero EPDM-g-nylon-6.

Entonces, lo que más ayuda en las mezclas de nylon 6/EPDM es el epóxido que se encuentra injertado en el EPDM. El epóxido mejora notablemente la compatibilidad de la mezcla, obteniendo como resultado una mezcla con mejores propiedades mecánicas, como por ejemplo, la resistencia tensil y la resistencia a la intensidad de impacto de Izod principalmente, por lo que el injerto de epóxido a la cadena polimérica del EPDM es benéfico para la mezcla nylon 6/EPDM.

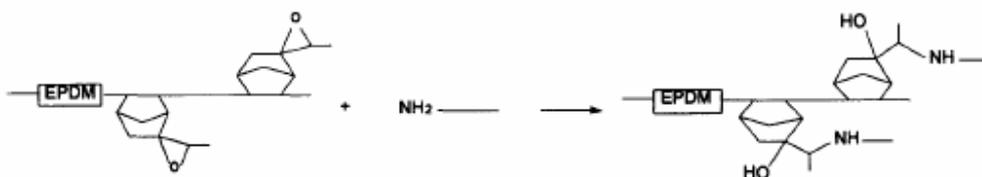


Fig. 4.4 Reacción del eEPDM con los grupos amino del nylon 6⁽⁵⁸⁾

Así mismo, el polietileno tereftalato y el polietileno de alta densidad son polímeros que por sí solos muestran en general propiedades pobres, es por eso que Dimitrova,⁽¹¹⁾ et. al. realizaron un experimento en donde se compatibiliza el polietileno tereftalato con diferentes tipos de copoliésteres que están compuestos por un polímero funcionalizado. Algunos polímeros funcionalizados son el etileno-acetato de vinilo (EVA) con tereftalato de dimetilo (TIVA) y otros con etilenglicol (TIVOH). Las propiedades de los polímeros compatibilizados son comparadas con el polietileno de alta densidad. El experimento se realizó en un extrusor de doble husillo de clase conjugados y de giro corrotacional, el L/D es igual a 7, temperatura de 260°C y tiempo de residencia oscila entre los 60 y 90 segundos.

Como resultados del experimento se obtuvieron mezclas de PET/TIVA y PET/TIVOH con mejores propiedades físicas, superiores al del polietileno de alta densidad, debido al buen acoplamiento y alto grado de miscibilidad que presentaron los materiales para la compatibilización. Por otra parte, para la mezcla PET/HDPE se utilizaron los copoliésteres EVA y EVOH como agentes compatibilizantes, para lograr una compatibilidad entre el PET y el HDPE. La mezcla resulto tener una mejora en su resistencia a la compresión en comparación a la misma mezcla sin agentes compatibilizantes. La mezcla con ayuda de los agentes paso de ser un material frágil a un material dúctil.

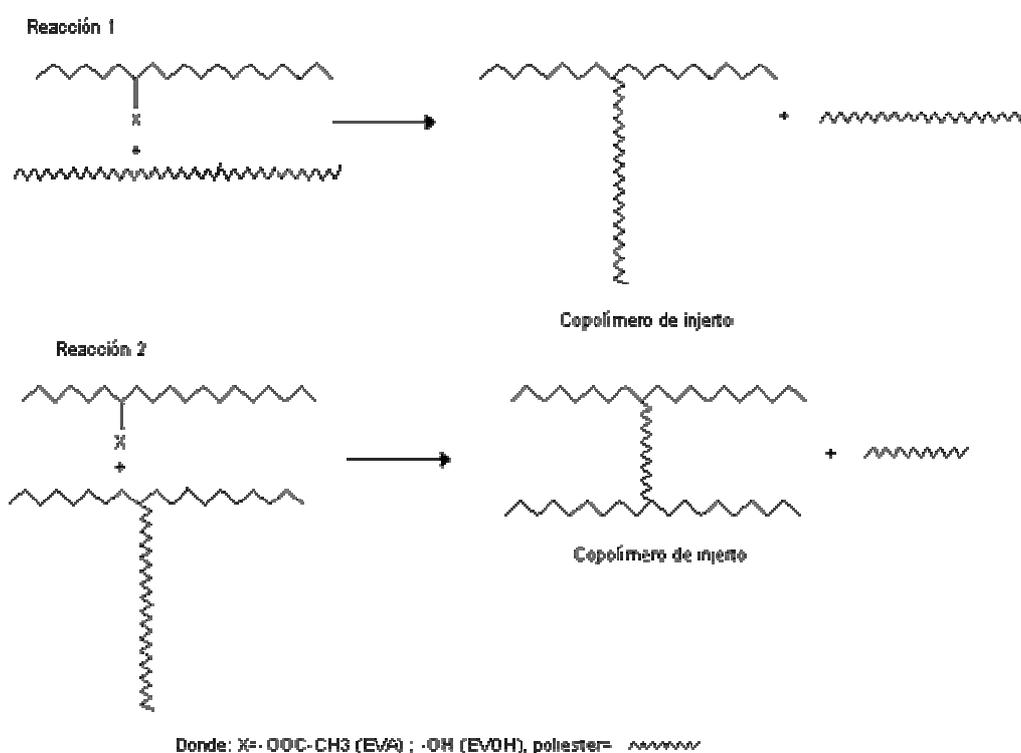


Fig. 4.5 Reacciones para la formación de copolímero

El autor concluye que una mezcla entre PET/HDPE resulta ser un material frágil, debido a la presencia de la incompatibilidad entre las dos fases, es por eso el que se decidió compatibilizar al PET con copoliésteres para la obtención de un material más rígido, determinando así que copoliéster podrían ser utilizados como agentes compatibilizantes para su mezcla con HDPE.

Para obtener una mejora significativa en la morfología y en las propiedades mecánicas, como la propiedad de elongación, se puede alcanzar usando un tercer componente que es interpretado como un agente compatibilizador. Este compatibilizador ayuda al mejor desarrollo de la reacción de acoplamiento de la mezcla de PET/HDPE.

Los copolíesteres sintetizados en el trabajo de investigación de Dimitrova, pueden ser utilizados como agentes de compatibilidad, debido a que los bloques de la estructura química son en parte compatibles con las dos fases de la mezcla PET/HDPE.

Es por ello que Jung-Bae Jun,⁽²¹⁾ et. al., realizaron un experimento sobre mezclas poliméricas que consistió en un elastómero etileno-propileno (EPR) injertado con monómero isocianato (HI) y a la vez es mezclado con polibutilen tereftalato (PBT), realizándole pruebas reológicas y morfológicas para la determinación de propiedades mecánicas del producto final compatibilizado.

El HI es preparado por la reacción 2-hidroxietilmetacrilato y diisocianato de isoforona. Ya una vez obtenido el HI es injertado en la cadena polimérica del EPR a través de la reacción de injerto en un extrusor de un husillo. Una vez ya obtenido el EPR funcionalizado con HI (EHI) se adiciona a la mezcla del PBT con EPDM. La morfología de la fase dispersa y las diferencias que se muestran con respecto al tamaño de partícula y la adhesión interfacial es comparada con una mezcla típica de PBT/EPR. El incremento de la viscosidad y el módulo de impacto de la mezcla PBT/EHI muestra la compatibilidad entre el PBT y el EPR. Se tiene como objetivo el mejorar las propiedades de la mezcla PBT/EHI a través del EPR funcionalizado con el grupo isocianato, debido a la reacción química que se tiene por medio de los grupos isocianatos del EHI con los grupos hidroxil y carboxil del PBT.

El autor concluye de lo más importante lo siguiente:

- Cuando se funcionaliza el EPR con monómero de isocianato se obtiene un copolímero con mejores propiedades mecánicas, como por ejemplo, resistencia al impacto.
- El copolímero PBT/EHI tiene mejores propiedades que el copolímero PBT/EPR, como la resistencia al impacto. En esta prueba el copolímero PBT/EHI obtiene un valor mucho mayor que la mezcla típica sin funcionalizar el EPR con monómero isocianato.
- Con el aumento de la concentración del EPR funcionalizado, incrementan los valores de las propiedades mecánicas.

- La compatibilidad del sistema PBT/EHI es mejor que la compatibilidad del sistema PBT/EPR, debido a que hay una mayor miscibilidad de los componentes del primer sistema, también por los grupos isocianato que interactúan muy bien con los grupos hidroxil y carboxil.

Por otra parte, el PP y el PS son algunos de los polímeros que se producen en mayor cantidad actualmente, por su alta demanda en el mercado y gran consumo. El proceso de reciclado de estos dos materiales es bastante caro, debido a que el polipropileno y el poliestireno se deben de separar de cualquier otro polímero para poder ser reciclados individualmente.

Dominic A. Berta,⁽¹²⁾ et al. realizaron el estudio del modificador de impacto para mezclas de polipropileno y polietileno vía extrusión reactiva. Aquí se trata de compatibilizar al PP y al PS para así poder formar una mezcla polimérica con propiedades mejoradas y que se puedan utilizar en la industria. De esta manera se puede producir una mezcla a partir del reciclaje de estos dos materiales juntos, ahorrando así en los costos del proceso de separación en los dos tipos de plásticos ya mencionados.

Para este experimento se utilizó un extrusor de doble husillo, las especificaciones de diseño y condiciones de proceso no se encuentran mencionadas en el trabajo. Se determinaron algunas propiedades mecánicas, como la resistencia al impacto, elongación y flexibilidad.

El autor concluye que por medio del peróxido (DCP) y con ciertos compuestos de azufre se pueden compatibilizar mezclas incompatibles de poliolefinas, como polipropileno y polietileno. Las propiedades de resistencia de impacto, flexibilidad y elongación, mejoran notablemente cuando se adiciona un tipo de compatibilizante (PP-g-DCP) a la mezcla PP/PS.

Así mismo Dagli,⁽¹⁰⁾ et. al., estudiaron sobre la compatibilización de mezclas polipropileno-nylon 6. Aquí exploran las opciones de un nuevo segmento en el husillo del extrusor, mas allá de la justa composición y en el campo del proceso reactivo. El segmento del husillo del extrusor monohusillo ofrece una flexibilidad para la incorporación de elementos de diferentes mezclas.

Para estudiar el impacto que presentan los elementos de una mezcla sobre la compatibilización, se elige una mezcla inmisible en donde se utilizan polímeros de carácter comercial, estos son: nylon 6 (N6) y polipropileno (PP).

Otro caso fue el injerto de ácido de acrílico (AA) en PP. Los grupos ácidos del sistema PP-g-AA reaccionan con N6 (grupos amino y amida) para formar un copolímero como producto final.

Obtuvieron como resultado de la compatibilización una mezcla PP-N6, en presencia de un agente compatibilizante PP-AA. Estas mezclas obtuvieron una mejora en las propiedades mecánicas, como resistencia a la tensión y elongación, debido a la compatibilidad que hay entre los dos tipos de polímeros del sistema y la miscibilidad que hay de uno en otro.

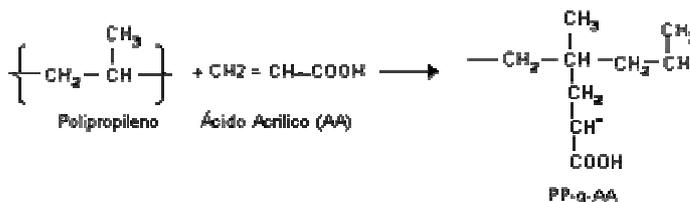


Fig 4.6 Copolímero de Injerto PP-g-AA

Por último también se ha estudiado la preparación de mezclas polipropileno/copolímero acrilonitrilo-estireno a través de un mezclado reactivo de un paso.

La compatibilización de mezclas polipropileno/acrilonitrilo-estireno (PP/AS) a través de la adición de un iniciador de peróxido de dicumilo (DCP) es investigado y estudiado por Xie,⁽⁵⁷⁾ et.al. La reacción de injerto entre PP y AS con la adición de peróxido ocurre durante un proceso de mezclado reactivo, este mezclado reactivo se puede dar por medio de un extrusor reactivo de un husillo. La formación de injerto del copolímero PP-g-AS y AS-g-PP se caracterizaron por FTIR. El polímero modificado PP-g-DCP va a ser utilizado como un compatibilizador para una mezcla polimérica de PP/AS que es trabajada a través de un extrusor de un husillo.

En la reacción de injerto, cuando el AS es el componente de mayor concentración en las mezclas, se tendrá un injerto de AS en PP, debido a que el PP funciona como reactivo limitante, pero si las concentraciones de los reactivos son inversas, es decir, si el AS es el reactivo limitante, el PP se injertará en el AS. El sistema que se desea para los fines del experimento es la injercción de AS en PP.

Como resultado se obtuvo la concentración óptima del iniciador DCP y la temperatura de reacción, siendo de 0.2% en peso y 195°C respectivamente para la reacción de injerto que se llevo a cabo para la funcionalización, como también una mezcla PP/AS que tuvo como mejora la resistencia al impacto.

Así mismo el autor concluye, que un sistema de mezcla PP/AS en presencia de un agente compatibilizador PP-g-DCP tiene mejores propiedades mecánicas, que los polímeros individuales de PP y el copolímero AS, principalmente en la resistencia al impacto, debido a que hay un buen desarrollo del grado de miscibilidad de los productos y una buena compatibilidad entre los componentes del sistema polimérico, como también, el uso del agente compatibilizador (PP-g-DCP) que reduce la tensión interfacial entre las fases del PP y AS.

CAPITULO 5

DISCUSIÓN

Las poliolefinas son un grupo de polímeros que pueden ser utilizados tanto para el consumo humano como para la industria, las poliolefinas que mas resaltan por su utilidad e importancia son el polipropileno, polietileno, EPDM, EPM, EPR.

La gran demanda de poliolefinas se debe principalmente al bajo costo de producción, procesamiento y versatilidad que presenta el producto terminado. Estos tipos de plásticos se pueden utilizar en muebles, autopartes, como plásticos y elastómeros de ingeniería, artículos personales, etc.

La extrusión es uno de los procesos mas importantes que se utiliza para el procesamiento de polímeros, ya que a través de una operación sencilla es posible obtener altos volúmenes de producción a bajo costo. Particularmente la extrusión reactiva permite obtener materiales con características superiores a las de un polímero relativamente puro, mediante el injerto de grupos funcionales vía reacciones de acoplamiento, entrecruzamiento, injerto, polimerización en masa o copolimerización, así como la funcionalización de polímeros y compatibilización de mezclas poliméricas.

La funcionalización y compatibilización de poliolefinas vía extrusión reactiva son procesos que se utilizan para la modificación química de polímeros, con el objeto de mejorar las propiedades físicas, químicas y mecánicas.

Ambos procesos deben realizarse vía extrusión reactiva debido a que no se pueden unir grupos funcionales cuando se polimeriza un monómero ya que los monómeros que se utilizan son inertes o no reactivos y no permiten una reacción química, como consecuencia no hay injerto de grupos funcionales.

Para realizar dichos procesos se utilizan extrusores monohusillo, acoplados a cabezas mezcladoras, o doble husillo.

Dependiendo de las características finales que se deseen del producto final se puede tener una alta o baja eficiencia de injerto. La eficiencia de injerto es la cantidad de grupos funcionales que se injertan en la cadena polimérica con el objeto de conferirle mejores propiedades al polímero modificado. Una baja eficiencia es sinónimo de malas condiciones de proceso, como por ejemplo, en algunos casos el uso de altas temperaturas en el extrusor origina la volatilización de los compuestos orgánicos que se utilizan para la reacción de injerto, provocando también la degradación de los

componentes del sistema. Otro factor importante que influye en la baja eficiencia de injerto, es el grado de compatibilidad existente entre los reactivos.

La compatibilidad de una mezcla polimérica depende de la miscibilidad de los reactivos del sistema (grado de compatibilidad), de ahí la importancia de clasificar a las mezclas como miscibles, inmiscibles o parcialmente inmiscibles. Entre mayor sea el grado de compatibilidad en una mezcla polimérica, mejores serán las propiedades químicas, físicas y mecánicas del copolímero obtenido como producto. Por lo tanto las mezclas poliméricas entre poliolefinas son de vital importancia, ya que de ellas dependerán las propiedades finales del polímero, esto es, dependiendo del uso del polímero es la mezcla de poliolefinas a utilizar.

Las mezclas poliméricas se obtienen a través de método mecánico, método mecánico-químico, mezclado químico y mezclado en solución.

Es importante destacar que los polímeros no son termodinámicamente miscibles o compatibles cuando existe en los polímeros altos pesos moleculares y también cuando la energía libre de Gibbs es negativa.

También en las mezclas poliméricas se pueden utilizar los agentes compatibilizantes. Estos agentes son los que ayudan a las mezclas con el problema de inmiscibilidad, permiten la dispersión de una fase en la matriz continua, mejoran su estabilidad para evitar la separación de las fases y las propiedades mecánicas de las mezclas inmiscibles. Estos compatibilizantes se agregan a la mezcla como el tercer componente y reacciona con la funcionalidad del otro componente durante el proceso, formando un copolímero de bloque o injerto, como se ilustra en la figura 5.1, en donde A y B es un tipo de polímero. También, en la mezcla se puede presentar un acercamiento de los componentes para la mejora de las propiedades mecánicas (resistencia tensil, elongación, índice de fluidez, etc.), debido a la disminución de la tensión interfacial de los componentes que se provoca con la adición del agente compatibilizante.

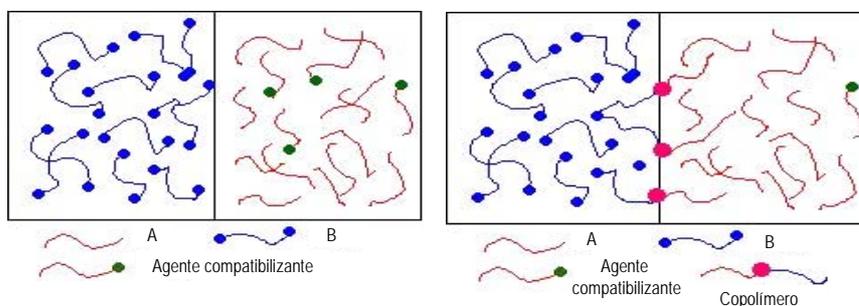


Fig. 5.1 Compatibilización de una mezcla polimérica

A continuación en la tabla 15 se muestran algunas mezclas que se encontraron con la investigación de diferentes artículos, en donde se muestran los componentes que se utilizaron y las propiedades que se mejoraron a través de la compatibilización vía extrusión reactiva.

Componente Polimérico		Agente	Iniciador	Tipo de	Propiedad	Ref
1	2	Compatibilizante		Extrusor	Mejorada	
PP	PS	PP-g-DSP	GTL TPGDA	2 husillos	-Índice de Fluidez -Resistencia tensil	59
LDPE	PA6	LDPE-g-MAH	Peróxido de Benzoilo	1 Husillo	-Resistencia a la tensión	22
PP	EPDM	PP-g-Peróxido	Peróxido (Trigonox 101)	2 Husillos	-Tamaño de partícula -Resistencia tensil y a la tensión	53
PE	PS	PE-g-PS	AlCl ₃ /Estireno	1 Husillo	-Resistencia tensil -Elongación	50
EPDM	Nylon6	EPDM-g-Epóxido		1 Husillo	-Resistencia al impacto Izod -Resistencia tensil	58
PET	HDPE	EVA	Tereftalato de Dimetilo	2 Husillos	-Elongación -Morfología	11
PET	HDPE	EVOH	Tereftalato de Dimetilo	2 Husillos	-Elongación -Morfología	11
PBT	EPR	EPR-g-GMA		1 Husillo	-Resistencia al impacto	21
PP	PS	PP-g-DCP		2 Husillos	-Resistencia al impacto -Flexibilidad -Elongación	12
PP	Nylon 6	PP-g-AA		1 Husillo	-Resistencia a la tensión -Elongación	10
PP	AS	PP-g-DCP		1 Husillo	-Resistencia al impacto	57

Tabla 15. Mezclas Poliméricas

Así mismo, en algunos casos en donde se presenta el problema de la baja eficiencia de injerto, es en los sistemas donde se utilizan compuestos orgánicos que presenten baja compatibilidad con el polímero sustrato, cuando no se lleva el proceso con las mejores condiciones óptimas. Otro caso es cuando en el proceso de compatibilización se utilizan polímeros vírgenes, por lo menos se debe de formular con un polímero modificado químicamente, debido a que estos se conforman con mejores propiedades.

Finalmente, el efecto del iniciador que se utiliza como reactivo en la funcionalización y compatibilización vía extrusión reactiva es de gran importancia, debido a que en los dos tipos de procesos provoca un mayor injerto de grupos funcionales en la cadena polimérica (en comparación cuando no se utiliza un iniciador para la reacción), es decir, un iniciador ayuda a tener un mejor desempeño de las reacciones químicas y un mayor grado compatibilidad entre los materiales cuando se esta llevando a cabo el proceso.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

La extrusión reactiva es muy útil para la modificación química de los polímeros, por su importancia para la obtención de materiales mejorados.

La funcionalización y compatibilización vía extrusión reactiva se puede llevar a cabo ya sea en un extrusor monohusillo o de dos o más husillos. Entre estos equipos el extrusor de doble husillo ha tenido una mejor aceptación, debido a la flexibilidad en el diseño y a su habilidad de integrar pasos posteriores de procesamiento para el polímero modificado. El equipo proporciona importantes condiciones de reacción y de proceso, incluyendo el manejo de una gran variedad de materiales poliméricos con diferentes viscosidades. En este caso se tiene:

- i) Transferencia de masa muy eficiente
- ii) Transferencia de calor
- iii) Tiempos de reacción variables para cada reactivo
- iv) Eliminación de reactivos excedentes o de productos secundarios.

El extrusor reactivo es considerado como un reactor de proceso continuo, comparado con otros procesos en donde se involucren a los plásticos.

Algunos problemas técnicos involucrados en el proceso de extrusión radican en que las propiedades finales de los materiales son sensibles a las condiciones de proceso, como es la temperatura, velocidad de corte, diseño del extrusor y del husillo, tiempos de residencia, peso molecular del o de los polímeros iniciales, miscibilidad del sistema polimérico, etc.

La funcionalización de poliolefinas vía extrusión reactiva es un proceso en donde se puede modificar la cadena polimérica, con la intención de obtener un producto con mejores propiedades físicas, químicas y mecánicas. La funcionalización se puede llevar a través de reacciones de injercción, reacciones de polimerización o copolimerización, reacciones de entrecruzamiento, etc.

En la funcionalización se pueden obtener productos injertados como el anhídrido maléico en polietileno y también en polipropileno, metacrilato de glicidil en polipropileno, ácido itacónico en polipropileno, etc. En este proceso se presentan múltiples ventajas, de lo más sobresaliente se tiene que la reacción química para la funcionalización se lleva a cabo sin disolvente, teniendo así una mayor factibilidad económica. La factibilidad económica también se presenta por los bajos costos que hay en el mantenimiento y operación del equipo.

Algunos compuestos orgánicos entre ellos los peróxidos, suelen ser muy útiles para la funcionalización de poliolefinas, ya que estos presentan una alta eficiencia de injerto obteniendo así un producto con mejores propiedades.

En una mezcla polimérica se puede obtener un producto con mejores propiedades, donde los polímeros por si mismos no pueden presentar. La mezcla depende prácticamente de la compatibilidad que hay entre los polímeros que se utilizan como reactivos.

La compatibilidad de una mezcla polimérica depende de que tan miscible son los reactivos del sistema, por lo que las mezclas a parte de dividir las en que si es una mezcla homogénea o una mezcla heterogénea (nivel microscópico), se deben de dividir para algunos fines, si es una mezcla miscible, inmiscible o parcialmente inmiscible (nivel macroscópico). La compatibilidad de mezclas poliméricas involucra aspectos importantes que se presentan, como el alto grado de miscibilidad de la mezcla, por lo tanto, para que pueda haber una miscibilidad en una mezcla polimérica, la energía libre de Gibbs (energía libre de mezclado) debe ser negativa.

Las mezclas poliméricas entre poliolefinas son muy importantes por las combinaciones que pueden existir entre esta familia, pueden mejorar las propiedades que se desean para cada polímero, es decir, dependiendo para que se vaya a utilizar el polímero modificado dependerán las combinaciones que haya entre las mezclas de poliolefinas.

En base a los resultados que obtuvieron los autores en sus diferentes experimentos, se comprobó que se puede obtener un producto polimérico vía extrusión reactiva con mejores propiedades físicas y químicas, generalmente cuando se tiene como reactivo un polímero virgen y un polímero modificado, este polímero modificado puede ser el peróxido de dicumilo injertado en polietileno, en comparación con la compatibilización donde ocupan como reactivos a dos polímeros vírgenes y un agente compatibilizante.

Es también de mencionarse, que una baja eficiencia de injerto en el polímero sustrato se debe a algunas variables de proceso que se tienen durante la funcionalización o compatibilización, es decir, con una serie de pruebas se dan a conocer las condiciones óptimas de proceso a la que se puede llevar a cabo la mayor eficiencia de injerto, variables como son: torque del husillo, concentraciones de los reactivos, temperatura, tiempos de residencia, velocidad de corte, tipo de extrusor y acomodo del o los husillos, esto es para obtener la mejor factibilidad económica tanto en el proceso como en la materia prima.

Por último, la extrusión reactiva es realmente un proceso de alta eficiencia, en donde presentan grandes alternativas para algunas reacciones de polimerización que no se llevan a cabo de una manera óptima en los reactores convencionales.

Se recomienda que cuando se realice una funcionalización o una compatibilización vía extrusión reactiva, se haga en un extrusor de dos o más husillos. Utilizando este tipo de extrusores se puede tener una mejor eficiencia de injercción, debido a que se expone la mayor área superficial del polímero substrato, obteniendo como resultado un polímero modificado con mejores propiedades, comparado con un polímero modificado en un extrusor monohusillo.

Finalmente, es recomendable utilizar como reactivos en la compatibilización vía extrusión reactiva, por lo menos un polímero funcionalizado con algún compuesto, como un peróxido, ácido o anhídrido.

ANEXO I

DEFINICIONES

Alquilación Friedel-Crafts: Es un método importante para la unión de cadenas laterales alquílicas con anillos aromáticos.

Amorfo: Significa sin un ordenamiento determinado. Un polímero amorfo se presenta cuando sus cadenas están entrelazadas de cualquier manera.

Catalizador: Es un compuesto o elemento que es capaz de acelerar o retardar una reacción química sin alterar las composiciones de los reactivos.

Compatibilidad: Grado en que puede coexistir una mezcla de dos o más componentes.

Contrarrotacional: Es la dirección en que giran en sentido contrario los dos husillos de un extrusor.

Copolimerización: Es el proceso de polimerización de dos monómeros, obteniendo como producto un copolímero.

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

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

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

Co-rrrotacional: Es la dirección en que giran en un mismo sentido los dos husillos de un extrusor.

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

Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC): Esta es una prueba de caracterización de polímeros que proporciona la distribución completa de pesos moleculares, esta técnica no suministra valores absolutos de peso molecular ya que es una técnica relativa.

Descomposición térmica: Es cuando un compuesto o material empieza a perder propiedades, concentración, rotura de enlaces, etc.

Distribución del peso molecular: La distribución es un gráfico, en donde se encuentra la ordenada al origen el peso molecular y en las absisas la cantidad de polímero.

Eficiencia de injerto: Capacidad y virtud de lograr un injerto deseado con el mejor desempeño posible.

Elasticidad: Propiedad de los materiales sólidos con moléculas fijas, ordenadas y unidas que permiten un estiramiento o contracción cuando hay una separación entre ellas.

Elastómero: Polímero capaz de ser estirado, volviendo después a su tamaño original cuando cesa el estiramiento.

Elongación: Propiedad que mide el tiempo en que una muestra se extiende cuando hay un estiramiento, generalmente se expresa la elongación como la longitud después del estiramiento dividida por la longitud original.

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

Espectroscopia infrarroja: Véase Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR): Es una técnica que se utiliza en este estudio para el análisis de polímeros, proporciona la identificación cualitativa general de una amplia variedad de materiales. Produce una impresión infrarroja del enlace químico.

Estereoquímica: Parte de la química que estudia en el espacio la posición de las moléculas y el cómo afecta esto las propiedades de la molécula.

Extrusión: Es la fabricación de productos a través del fundido y homogeneización a régimen continuo de materias primas.

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

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

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

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

Homopolímero: Nombre que se le da a un polímero que está constituido por un solo tipo de monómero.

Husillo: Este se encuentra en el tambor del extrusor, siendo una parte esencial del mismo.

Índice de flujo derretido (MFI): Es la velocidad a la que se encuentra el material polimérico cuando se encuentra fundido en el proceso de extrusión o inyección.

Inmiscibilidad: Se presenta cuando no hay mezclado de dos o más fluidos con la existencia de una interfase.

In situ: Proviene del latín y significa "en el sitio o en el lugar"

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

Miscibilidad: Es la condición física entre dos o más fluidos que les permitirá mezclarse en todas las proporciones sin la existencia de una interface.

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

Morfología: Es la forma que constituye las dos fases y el arreglo de las fases de un sistema.

Olefina: Estas se caracterizan por la presencia de dobles enlaces carbono-carbono en su molécula.

Oligómeros: Se le llama así a un polímero de bajo peso molecular (alrededor de varios cientos) como para ser considerado como tal.

Peróxido: Compuestos formados por dos oxígenos y que pueden ser utilizados para la funcionalización de poliolefinas.

Polímero: Es una molécula de alto peso molecular, formado por la repetición de monómeros.

Polimerización: Proceso mediante el cual se forman polímeros a partir de monómeros.

Poliolefina: Las Poliolefinas se utilizan para describir una familia de polímeros, estos polímeros tienen como característica principal el que se derivan de sustancias químicas llamadas olefinas, algunos ejemplos sobre esta familia de polímeros son el polietileno y el polipropileno.

Porcentaje de injerto: Cantidad en peso de los compuestos injertados en un sistema polimérico. Sumatoria de todas las moléculas por el peso molecular al cuadrado.

Proceso de inyección: Proceso que consiste en la fundición y homogeneización del polímero, al final de la parte del inyector inyecta la fusión en la cavidad del molde.

Proceso de Soplado: Proceso en que se usa presión de aire para hacer formas huecas inflando plástico suave dentro de un molde.

Proceso de Termoformado: Proceso en donde se usa una lámina plana de material termoplástico para darle una forma deseada.

Radical libre: Cualquier átomo o molécula (orgánica o inorgánica), extremadamente inestable y que posee en su capa electrónica externa un electrón no apareado con gran poder reactivo.

Solubilidad: Es la facilidad de mezclarse una cantidad limitada de una sustancia con otras sustancias, formando una fase homogénea simple.

Temperatura de transición vítrea: Temperatura a la cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable.

Terpolímero: Polímero que tiene como base tres tipos de monómeros, por ejemplo, EPDM (etileno-propileno-dieno)

Torque: Es la aplicación de una fuerza mediante un brazo de palanca para mover un objeto alrededor de un punto definido. Cuando se tiene la presencia de un torque aplica una aceleración angular, originando un movimiento de rotación.

Viscosidad: Es una propiedad de los fluidos que describe el grado de fricción interna en los mismos, esto es lo que impide que se deslicen libremente.

Anexo II

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL POLIETILENO Y POLIPROPILENO

Propiedades físicas y químicas del LDPE y HDPE

Propiedades físicas y químicas del LDPE

Propiedades Eléctricas	
Constante Dieléctrica @1MHz	2.2-2.35
Factor de Disipación a 1 MHz	$1-10 \times 10^{-4}$
Resistencia Dieléctrica (kV mm ⁻¹)	27
Resistividad Superficial (Ohm/sq)	10^{13}
Resistividad de Volumen a ^C (Ohmcm)	$10^{15}-10^{18}$
Propiedades Físicas	
Absorción de Agua - en 24 horas (%)	<0,015
Densidad (g/cm ⁻³)	0.92
Índice Refractivo	1.51
Índice de Oxígeno Límite (%)	17
Inflamabilidad	Flamable
Resistencia a los Ultra-violetas	Aceptable
Propiedades Mecánicas	
Alargamiento a la Rotura (%)	400
Dureza - Rockwell	D41-46 - Shore
Módulo de Tracción (GPa)	0.1-0.3
Resistencia a la Tracción (MPa)	5-25
Resistencia al Impacto Izod (J m ⁻¹)	>1000
Propiedades Térmicas	
Calor Específico (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	1900
Coefficiente de Expansión Térmica ($\times 10^{-6}$ K ⁻¹)	100-200
Conductividad Térmica a 23C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.33
Temperatura Máxima de Utilización (C)	50-90
Temperatura Mínima de Utilización (C)	-60
Temperatura de Deflexión en Caliente - 0.45MPa	50
Temperatura de Deflexión en Caliente - 1.8MPa	35
Resistencia Química	
Ácidos - concentrados	Aceptable
Ácidos - diluidos	Buena
Álcalis	Buena
Alcoholes	Buena
Cetonas	Buena
Grasas y Aceites	Mala
Halógenos	Mala
Hidrocarburos Aromáticos	Mala

Fuente: Goodfellow, 2000. ⁽¹⁹⁾

Propiedades físicas y químicas del HDPE:

Propiedades Eléctricas	
Constante Dieléctrica @1MHz	2.3-2.4
Factor de Disipación a 1 MHz	$1-10 \times 10^{-4}$
Resistencia Dieléctrica (kV mm ⁻¹)	22
Resistividad Superficial (Ohm/sq)	10^{13}
Resistividad de Volumen a ^C (Ohmcm)	$10^{15}-10^{18}$
Propiedades Físicas	
Absorción de Agua - en 24 horas (%)	<0.01
Densidad (g/cm ⁻³)	0.95
Índice Refractivo	1.54
Índice de Oxígeno Límite (%)	17
Inflamabilidad	Flamable
Resistencia a los Ultra-violetas	Aceptable
Propiedades Mecánicas	
Coefficiente de Fricción	0.29
Dureza - Rockwell	D60-73 - Shore
Módulo de Tracción (GPa)	0.5-1.2
Relación de Poisson	0.46
Resistencia a la Tracción (MPa)	15-40
Resistencia al Impacto Izod (J m ⁻¹)	20-210
Propiedades Térmicas	
Calor Específico (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	1900
Coefficiente de Expansión Térmica ($\times 10^{-6}$ K ⁻¹)	100-200
Conductividad Térmica a 23C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.45-0.52
Temperatura Máxima de Utilización (C)	55-120
Temperatura de Deflexión en Caliente - 0.45MPa	75
Temperatura de Deflexión en Caliente - 1.8MPa	46
Resistencia Química	
Ácidos - concentrados	Buena
Ácidos - diluidos	Buena
Álcalis	Buena
Alcoholes	Buena
Cetonas	Buena
Grasas y Aceites	Aceptable
Halógenos	Mala
Hidrocarburos Aromáticos	Aceptable-Buena

Fuente: Goodfellow, 2000.⁽²⁰⁾

Propiedades físicas y químicas del Polipropileno

Propiedades Eléctricas	
Constante Dieléctrica @1MHz	2.2-2.6
Factor de Disipación a 1 MHz	0,0003 - 0,0005
Resistencia Dieléctrica (kV mm ⁻¹)	30-40
Resistividad Superficial (Ohm/sq)	10 ¹³
Resistividad de Volumen a ^C (Ohmcm)	10 ¹⁶ -10 ¹⁸
Propiedades Físicas	
Absorción de Agua - Equilibrio (%)	0.03
Densidad (g/cm ⁻³)	0.9
Índice Refractivo	1.49
Índice de Oxígeno Límite (%)	18
Inflamabilidad	Combustible
Resistencia a los Ultra-violetas	Aceptable
Propiedades Mecánicas	
Alargamiento a la Rotura (%)	150-300, para filmes biax. >50
Coefficiente de Fricción	0.1-0.3
Dureza - Rockwell	R80-100
Módulo de Tracción (GPa)	0,9-1,5 - par filmes biax. 2,2-4,2,
Resistencia a la Abrasión - ASTM D1044 (mg/1000 ciclos)	13-16
Resistencia a la Tracción (MPa)	25-40, para filmes biax. 130-300
Resistencia al Impacto Izod (J m ⁻¹)	20-100
Propiedades Térmicas	
Calor Específico (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	1700-1900
Coefficiente de Expansión Térmica (x10 ⁻⁶ K ⁻¹)	100-200
Conductividad Térmica a 23C (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0.1-0.22
Temperatura Máxima de Utilización (C)	90-120
Temperatura Mínima de Utilización (C)	-10 a -60
Temperatura de Deflexión en Caliente - 0.45MPa	100-105
Temperatura de Deflexión en Caliente - 1.8MPa	60-65
Resistencia Química	
Ácidos - concentrados	Buena
Ácidos - diluidos	Buena
Álcalis	Buena
Alcoholes	Buena
Cetonas	Buena
Grasas y Aceites	Aceptable
Halógenos	Mala
Hidrocarburos Aromáticos	Aceptable

Fuente: Goodfellow, 2000. ⁽¹⁴⁾

BIBLIOGRAFÍA

- 1-. Aguilar Lugo Carla "Estudio sobre la compatibilidad de mezclas poliestireno-poliámida" Tesis Facultad de química UNAM 2004.
- 2-. Anuario Latinoamericano de los Plásticos. "Importancia de las Mezclas de Polímeros"; ED. ISBN; 1986, México
- 3-. Arreguín Chávez y Mendoza Rojas, "Estudio para la obtención de poliestirenos funcionalizados vía extrusión reactiva", Tesis Facultad de química UNAM 1998
- 4-. Blanco Vargas, Conde Ortiz, et. al. Enciclopedia del plástico, IMPI, México 2000
- 5-. Brown, S.B. y Orlando, C.M. "Reactive Extrusion". General Electric Research and Development Center, tomado de la enciclopedia Marc, Bikales, Overberger, Menges. Encyclopedia of polymer science and engineering. John Wiley & Sons. USA. Second Edition, 1985. Vol 14.
- 6-. Canegallo, S; "Reactive extrusion and peroxide controlled degradation of PP" Plast (Italy), vol. 30, Italian Technology 2, pp. 74-77, May 1999.
- 7-. Chandranupap, et. al., "Reactive processing of polyolefins with MAH and GMA in the presence of various additives", Diciembre del 2000, Journal of Applied Polymer Science. Vol 78, no. 13, pp 2405-2415
- 8-. Chavarria Sierra, "Extrusión reactiva", Trabajo monográfico de actualización, Facultad de Química UNAM 2001.
- 9-. Corona Flores, "Extrusión reactiva de poli(estireno-anhídrido maléico) con aminas y elastómeros", Tesis de Maestría en Ingeniería Química (Procesos-Polímeros) Facultad de Química UNAM 1994.
- 10-. Daggi, SS; Kamdar, KM; Xhantos, M; "Comparison of mixing elements in single screw reactive extrusion: compatibilization of nylon 6 and polypropylene blends", Eng. Plast. (UK), vol. 8, No. 3, pp. 197-206, 1995.
- 11-. Dimitrova, Mantia, et. al. "On the compatibilization of PET/HDPE blends through a new class of copolyesters" Elsevier Science Polymer No. 41 pp. 4871-4824, September 1999.
- 12-. Dominic a. Berta, "Compatibilizante/ Modificador de impacto para mezclas de polipropileno y polietileno por extrusión reactiva" Montreal, USA. 2001.
- 13-. "EPDM" [en línea], México 2004, [Fecha de consulta: 15 de agosto de 2004], disponible en http://www.industry-portal.com/pla/_e__4dcx.htm

- 14-. "EPDM" [en línea], México 2004, [Fecha de consulta: 15 de agosto de 2004], disponible en http://www.cosmos.com.mx/pla/____41fx.htm
- 15-. "EPDM", R.T. Enterprises, INC, [en línea], USA, [Fecha de consulta: 19 de marzo de 2004], disponible en <http://translate.google.com/translate?hl=es&sl=en&u=http://www.rterprises.com/com>
- 16-. "EPR", [en línea], USA 2001, [Fecha de consulta: 8 de abril de 2004], disponible en <http://www.polymerprocessing.com/polymers/EPR.html>
- 17-. "Fabricas del Polietileno", [en línea], México 2004, [Fecha de consulta: 21 de marzo de 2004], disponible en http://www.cosmos.com.mx/pqs/____4s38.htm
- 18-. "Fabricas del Polipropileno", [en línea], México 2004, [Fecha de consulta: 19 de marzo de 2004], disponible en http://www.cosmos.com.mx/pla/____4b13.htm
- 19-. "Guía de poliolefinas". Basell Polyolefins Company [en línea], Hoofddorp (Países Bajos) 2002, [Fecha de consulta: 2 de marzo de 2004] Disponible en http://www.basell.com/guideToPoly/0,,3_0_p-are,00.html
- 20-. Jacqueline I. and Kroschwitz, Encyclopedia of polymer science and engineering, wiley-interscience publication
- 21-. Jung-Bae Jun, Jin-Gyu Park, et. al. "Blends of polybutyleneterephalate with ethylene-propylene elastomer containing isocyanate functional group" European Polymer Journal No. 37 pp 597-602, June 2000.
- 22-. K. Kellar, B. Jurkowski, "Preparation of functionalised low-density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6", Marzo 1999, Polymer, Vol 41, pp 1055-1062
- 23-. Laurent Assoun, Steven C., Manning, Robert B. More, "Carboxylation of polypropylene by reactive extrusion with functionalised peroxides", Marzo de 1997, Polimer, vol 39, no 12, pp 2571-2577
- 24-. López Luna Alberto, "Vulcanización de mezclas polimericas de EPDM-Polipropileno", Tesis Facultad de Química UNAM 2002.
- 25-. Olabisi O. "Polyblends". Kira-Othmer: Enciclopedia of Chemical Technology. Vol. 18. John Wiley & Sons. 1982. N.Y.
- 26-. Peña Tapia, "Análisis y simulación del proceso de extrusión reactiva", Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química UNAM 1998.

- 27-. Pesetskii, S S; Jurkowski, B; et. al., "Free radical grafting of itaconic acid and glycidyl methacrylate onto PP initiated by organic peroxides", Octubre del 2002, Journal of Applied Polymer Science. Vol 86, no. 1, pp 64-67
- 28-. Peter Sulek, Simone Knaus, Robert Liska, "Grafting of functional maleimides onto Oligo- and Polyolefins" Institute of chemical technology of organic materials, University of Technology Vienna, (2001)
- 29-. "Polietileno", Compañía Lastivida, [en línea], Argentina, [Fecha de consulta: 21 de marzo de 2004], disponible en <http://www.plastivida.com.ar/2.htm>
- 30-. "Polietileno", Compañía Lastivida, [en línea], Argentina, [Fecha de consulta: 21 de marzo de 2004], disponible en http://www.plastivida.com.ar/2_usos.htm
- 31-. "Polietileno", Compañía Lastivida, [en línea], Argentina, [Fecha de consulta: 21 de marzo de 2004], disponible en <http://www.plastivida.com.ar/4.htm>
- 32-. "Polietileno de alta densidad", PEMEX Petroquímica, [en línea], México 2004, [Fecha de consulta: 12 de noviembre del 2004], disponible en http://www.ptq.pemex.com/portal/Productos.aspx?IdMenu=2&IdsMenu=13&Pagina=ListaPoli&Ident_tipo=3
- 33-. "Polietileno de baja densidad", PEMEX Petroquímica, [en línea], México 2004, [Fecha de consulta: 12 de noviembre del 2004], disponible en http://www.ptq.pemex.com/portal/Productos.aspx?IdMenu=2&IdsMenu=13&Pagina=ListaPoli&Ident_tipo=1
- 34-. "Poliolefinas", Plaza Cordero. [en línea], Universidad de Chile, Facultad de Ciencias [Fecha de consulta: 2 de marzo de 2004] Disponible en <http://cabierta.uchile.cl/revista/15/reviciones/1/hp1/h1.html>
- 35-. "Polipropileno", Compañía Lastivida, [en línea], Argentina, [Fecha de consulta: 21 de marzo de 2004], disponible en <http://www.plastivida.com.ar/5.htm>
- 36-. "Polipropileno", Compañía Lastivida, [en línea], Argentina, [Fecha de consulta: 21 de marzo de 2004], disponible en http://www.plastivida.com.ar/5_usos.htm
- 37-. "Polipropileno", INDELPRO, [en línea], México 2004, [Fecha de consulta: 12 de noviembre del 2004], disponible en <http://www.indelpro.com/espanol/acercade/inicio.html>

- 38-. "Polipropileno", Universidad del Sur de Mississippi-Departamento de Ciencia de Polímeros, [en línea], Estados Unidos 1996, [Fecha de consulta: 15 de marzo de 2004], disponible en <http://www.psrc.usm.edu/spanish/pp.htm>
- 39-. " Polipropileno Isotáctico", Compañía Dow Chemical, [en línea], USA 2004, [Fecha de consulta: 1 de agosto de 2004], disponible en http://www.dow.com/polyolefins/about/pptechctr/primer/fig_tab/atactic.htm
- 40-. Prenphet, K; Chaleakmthitipa, S. "Melt grafting of maleic anhydride onto elastomeric ethylene-octene copolymer by reactive extrusion". Polymer Engineering and Science (USA), vol. 41, no. 11, pp 1978-1986, Nov. 2001.
- 41-. "Propiedades del polietileno", Compañía Goodfellow, [en línea], Londres 2000, [Fecha de consulta: 21 de marzo de 2004], disponible en <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/S/ET31.HTML>
- 42-. "Propiedades del polietileno", Compañía Goodfellow, [en línea], Londres 2000, [Fecha de consulta: 21 de marzo de 2004], disponible en <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/S/ET32.HTML>
- 43-. "Propiedades del polipropileno", Compañía Goodfellow, [en línea], Londres 2000, [Fecha de consulta: 21 de marzo de 2004], disponible en <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/S/PP30.HTML>
- 44-. Rojas García, "Estudios del efecto de la estructura de SBR's aniónicos en la modificación de las propiedades de poliestirenos, y de la injercción de anhídrido maléico en SBR's aniónicos vía extrusión reactiva", Tesis de Maestría en Ingeniería Química (Procesos-Polímeros) Facultad de Química UNAM 1998.
- 45-. Salamone, Joseph C , Polymeric materials encyclopedia , Boca Raton : CRC, c1996
- 46-. Seymour, Vasile, Handbook of polyolefins : synthesis and properties, New York 1993
- 47-. Sheela Kumari, K. E. George, "Reactive processing of polyethylenes on a single screw extruder", septiembre del 2001, Journal of Applied Polymer Science. Vol 81, no. 10, pp 2545-2549
- 48-. Shi, Dean, Yang, et. al. "Functionalization of maleic anhydride in isotactic polypropylene by extrusion reactive " Elsevier Science Polymer vol. 42, 2001
- 49-. Shonake O. Gabriel, et al. Polymer Blends and Alloys. Marcel, 1999.
- 50-. Sun, Willemse, Liu, Baker, "In situ compatibilization of polyolefin and polystyrene using Friedel-Crafts alkylation through reactive extrusion" 1998, Polymer, vol 39, no 11, pp. 2201-2208

-
- 51-. Thompson, MR; Tzoganakis, C; "Alder Ene functionalization of polypropylene through reactive extrusion". *Journal of Applied Polymer Science (USA)*, vol. 71, no. 3, pp. 503-516, Enero 1999
- 52-. "Usos del EPDM", Rafael. Aguirre-Flores, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Noviembre 1999, Saltillo, Coahuila, México [Fecha de consulta: 19 de marzo de 2004], disponible en <http://www.plastunivers.com/Tecnica/Hemeroteca/ArticuloCompleto.asp?ID=6256>
- 53-. Van der Wal, Oderkerk, Gaymans, "The effect of the matrix properties on the impact behaviour", 1997, *Polymer*, vol 39, no 26, pp. 6781-6787
- 54-. Vargas Aguilar, "Simulación del proceso de extrusión reactiva en un extrusor de doble husillo contra-rotante", Tesis Facultad de química UNAM 2001
- 55-. Vergnes, B; Berzin, F; et al. "Modeling of peroxide initiated controlled degradation of polypropylene in a twin screw extruder" *Polymer Engineering and Science (USA)*, vol. 40, no. 2, pp. 344-356, Feb 2000
- 56-. Xhantos, M. *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. Hanser Publishers, New York.
- 57-. Xie; Liu; Guo; et. al. "Preparation of polypropylene/acrylonitrile-styrene copolymer alloys by one-step reactive blending" *Journal of Applied Polymer Science (USA)*, vol. 82, no. 5, pp. 1284-1290, 2001.
- 58-. Xue-Hui Wang, Hui-Xuan Zhang, et. al., "Toughening of nylon with epoxidised ethylene propylene diene rubber", 1998, *Polymer*, vol 39, no12, pp 2697-2699
- 59-. Xu-ming Xie, Xiao Zheng, "Effect of addition of multifunctional monomers on one-step reactive extrusion of PP/PS blends" Febrero del 2001, *Materials and Design*. Vol 22, no. 1, pp 11-14