

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“REACCIÓN EN MASA DEL ANHÍDRIDO MALEICO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ENRIQUE BAÑALES ROBLES

MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO :**

**PRESIDENTE:** Profesor: Q. JOSE MARIA GARCIA SAIZ

**VOCAL:** Profesor: M C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

**SECRETARIO:** Profesor: DRA. MIRNA ESTRADA YAÑEZ

**1er. SUPLENTE:** Profesor: M C. MINERVA TELLEZ ORTIZ

**2° SUPLENTE:** Profesor: Q. MARIA EUGENIA LUGO LOPEZ

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** \_\_\_\_\_

**"INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES"**

**ASESOR DEL TEMA: DRA. MIRNA ESTRADA YAÑEZ**

\_\_\_\_\_  
(nombre y firma)

**SUSTENTANTE: ENRIQUE BAÑALES ROBLES**

\_\_\_\_\_  
(nombre (s) y firma (s))

**DEDICATORIA:**

A mi familia en general: Por su sacrificio, confianza y apoyo para hacerme llegar hasta donde e llegado.

A mi mamá Blanca Robles Huerta, por su apoyo psicológico, emocional y por contagiarme su temple.

A mi papá Enrique Bañales Aguiñiga por su apoyo durante mi carrera y el impulso que me daba.

A mi Hermana Dulce Vanessa, por estarme apoyando directa e indirectamente.

A Haesha por ser mi confidente y sacarme una sonrisa siempre.

A mi abuelita Herlinda Huerta Herrera, que siempre me estuvo apoyando y se que aun lo hace.

## **A G R A D E C I M I E N T O S :**

A la Doctora Mirna Estrada por su apoyo, sus consejos y tips pero sobre todo por su amistad.

Al Dr. Antonio Sánchez Solís por darme la facilidad de usar la extrusora y por sus asesorías.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, por su apoyo en la caracterización de las muestras de TGA e IR.

Al Q. Gerardo Cedillo, y al M en C. Salvador López Morales por su apoyo y asesoría con el equipo de cromatografía de permeación en gel.

En general a todo el personal del Instituto de Investigaciones en Materiales, por haberme hecho sentir en familia durante mi estancia.

A mis compañeros de laboratorio del IIM del departamento de Reología.

A todos mis amigos de la Facultad de Química y otras facultades que hicieron mi estancia más agradable.

## Índice:

Abreviaturas	6
<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
1.1 Objetivos generales	8
1.2 Objetivos particulares	8
1.3 Hipótesis	9
<b>2. Generalidades</b>	<b>9</b>
2.1 Extensión de cadena.	9
2.2 Agente extendedor de cadena	10
2.3 Determinación de pesos moleculares de polímeros	11
2.4 Anhídrido maleico	13
2.5 Historia comercial	14
2.6 Polimerización de anhídrido maleico	15
2.7 Reacción de anhídridos con alcoholes	18
2.8 Resinas poliéster	19
2.9 El Poli (tereftalato de etileno) PET	20
2.10 Aplicaciones	21
2.11 Propiedades del PET	22
2.12 Proceso de producción del PET	23
2.13 Extrusión reactiva	25
2.14 Generalidades de la extrusión	25
2.15 Moldeo por extrusión	26
2.16 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	28
2.17 Cromatografía de permeación en geles (GPC)	29
2.18 Análisis Termogravimétrico (TGA)	30
<b>3. Parte experimental</b>	<b>31</b>
3.1 Equipo	31
3.2 Reactivos	31
3.3 Metodología	32
3.4 a)Reacción en masa del Anhídrido Maleico MAH.	32
3.5 b)Obtención de un copolímero MAH-ST	33
3.6 c)Extrusión de PET reciclado con poli(MAH)	33

<b>4.</b>	<b>Discusión de resultados</b>	34
4.1	Reacción de PET con Poli(MAH)	34
4.2	Espectro de infrarrojo de MAH industrial	36
4.3	Espectro de infrarrojo de Poli(MAH)	37
4.4	Efecto de la temperatura y tiempo	38
4.5	Efecto del tiempo de residencia	38
	Comparación entre MAH grado industrial y grado	
4.6	reactivo	40
4.7	Efecto de la concentración del iniciador	41
4.8	Variación de la temperatura con 1% de iniciador	42
4.9	Efecto de otras variables de proceso	43
4.10	Copolímero de estireno-MAH	44
4.11	Análisis termogravimétrico (TGA)	45
4.12	Conclusiones Análisis termogravimétrico (TGA)	46
4.13	Extrusión del PET con los poli(MAH) obtenidos	46
4.14	Condiciones de alimentación al extrusor	46
4.15	Resultados de Torque	47
4.16	Torque de PET con poli(MAH)	48
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	49
<b>6.</b>	<b>Bibliografía</b>	51

## Abreviaturas:

4-D M A P : 4 - d i m e t i l - a m i n o p i r i d i n a

A I B N : A z o - b i s i s o b u t i r o n i t r i l o

D M T : D i m e t i l t e r e f t a l a t o

G P C : C r o m a t o g r a f í a d e p e r m e a c i o n e n g e l e s .

I P : Í n d i c e d e p o l i d i s p e r s i d a d .

L D P E : P o l i e t i l e n o d e b a j a d e n s i d a d .

M A H : A n h í d r i d o M a l e i c o .

M A H i : A n h í d r i d o M a l e i c o g r a d o i n d u s t r i a l .

M A H r : A n h í d r i d o M a l e i c o g r a d o r e a c t i v o .

M A H - S T : C o p o l í m e r o A n h í d r i d o m a l e i c o - e s t i r e n o

M n : P e s o m o l e c u l a r p r o m e d i o n ú m e r o .

M w : P e s o m o l e c u l a r p r o m e d i o e n p e s o .

M z : P e s o m o l e c u l a r p r o m e d i o c e n t r í f u g a l .

P B O : P e r ó x i d o d e B e n z o i l o .

P E T : P o l i t e r e f t a l a t o d e E t i l e n g l i c o l .

P o l i ( M A H ) : A n h í d r i d o M a l e i c o p o l í m e r o .

P P : P o l i p r o p i l e n o .

P V C : P o l i C l o r u r o d e V i n i l o

S T : E s t i r e n o .

T G A : A n á l i s i s T e r m o g r a v í m e t r i c o

T H F : T e t r a h i d r o f u r a n o

T P A : A c i d o T e r e f t á l i c o .



## 1. Introducción:

Después del daño que se ha hecho a la naturaleza extrayendo sus recursos y contaminando el medio ambiente, una de las más importantes formas de sanar o al menos disminuir este perjuicio es el reciclaje de residuos de materiales y uno de los principales materiales en los que se aplica el reciclado son los plásticos tanto por el volumen usado como por su versatilidad y por su facilidad de reciclado.

El reciclado de residuos plásticos constituye un tópico de fundamental importancia actualmente. La preocupación por el medio ambiente ha aumentado las presiones para que las industrias reciclen los residuos producidos en sus fábricas.

Al procesar el polímero politereftalato de etileno (PET) de las botellas para reciclarlo, se rompen sus moléculas conduciendo a un flujo de baja viscosidad del cual se pueden obtener fibras. Estas se utilizan para rellenado de almohadas, hacer telas, tapetes, cepillos, etc. Al obtener siempre material degradado, PET de cadenas cortas, no ha sido posible hasta ahora poder formar nuevamente botellas o materiales de bulto o rígidos.

El problema que se pretende atacar es el de generar un aditivo que aumente el peso molecular de las cadenas rotas y con el cual el material reciclado pueda generar formas más rígidas que las fibras para tela como son botellas, palos de escoba o tubos rígidos que requieren altos pesos moleculares.

En este trabajo se sondan las variables de proceso para generar un extendedor de cadena (agente de acople de las cadenas poliméricas) a partir de anhídrido maleico (MAH). Se busca obtenerlo a un bajo costo de producción (usando reactivos grado industrial), con pocos pasos de síntesis (lo que implica un ahorro energético), que sea de fácil obtención, que evite el uso de disolventes (por eso en masa). Al no tener disolventes que se evaporen, es también amigable con el medio ambiente y por tanto ecológica- e industrialmente atractivo.

Se eligió el MAH, por su reactividad con los grupos funcionales terminales del PET. Su efectividad se prueba con una mezcla PET- poli (MAH) directamente en el extrusor. Se monitorea el torque del producto con PET reciclado como indicador de la viscosidad de la mezcla, estableciendo a si los siguientes objetivos.

#### **1.1 Objetivos generales:**

Desarrollar un aditivo derivado del MAH que sirva como extendedor de cadena para PET, que sea de interés comercial y sustituya al de importación por uno nacional.

#### **1.2 Objetivos particulares:**

-Aumentar la viscosidad, con base en los valores de torque, del PET reciclado grado botella con el producto obtenido.

-Encontrar los parámetros de proceso para la reacción en masa, usando peróxido de benzoilo como iniciador y materia prima con dos distintas purezas: grado industrial y grado reactivo.

-Obtener un copolímero maleico-estireno en solución para comparar su eficiencia con la del homopolímero del maleico.

-Relacionar el peso molecular de los productos obtenidos con su efectividad como extendedores de cadena.

-Obtener (a un bajo costo de producción, de fácil obtención, sin el uso de disolventes) un extendedor de cadena, el cual pueda reaccionar con cualquiera de los grupos funcionales del PET.

### **1.3 Hipótesis.**

-El producto de la polimerización del maleico será capaz de reaccionar con los grupos terminales del PET de reuso, uniendo las cadenas fragmentadas, conduciendo a un aumento del peso molecular del PET y de sus correspondientes propiedades mecánicas para poder obtener productos grandes y rígidos con PET reciclado como son palos de escobas, tuberías para instalaciones eléctricas, cubetas, entre otros materiales. Se espera que el extendedor de cadena de mayor peso molecular que se obtenga, sea el que produzca los mejores resultados.

## **2. GENERALIDADES <sup>1</sup>**

Para poder ocupar PET reciclado grado botella y obtener productos de mayor rigidez que las fibras hechas a base de esta materia prima, es necesario aumentar el peso molecular (viscosidad) de este poliéster de reciclado. Se puede usar resina PET virgen o mezclas PET virgen más PET reciclado.

### **2.1 Extensión de cadena.**

#### **Historia térmica.**

La historia térmica es un término utilizado en ingeniería de polímeros para designar cuantas veces o qué tanto se ha procesado un polímero.

Un polímero que es inyectado o extruido y no cumple con las características específicas del producto deseado, suele molerse y reprocesarse, sin embargo, esto aumenta la historia térmica, similarmente con el reciclado de plásticos cuya vida útil terminó, como empaques y botellas.

La historia térmica es muy importante, pues algunos polímeros al encontrarse en el estado fundido incrementan su energía interna lo suficiente y alcanzan una energía de activación, necesaria para iniciar reacciones indeseables, como despolimerización, formación de radicales libres y rompimiento de cadenas

poliméricas, debido a que los enlaces de los diferentes grupos funcionales adquieren demasiada energía.

Con varias fusiones y esfuerzos de proceso, el polímero pierde sus características originales, y esto se refleja en sus propiedades mecánicas, físicas y químicas, que en general se ven disminuidas.

Es por esto que los polímeros no se pueden reciclar igual que un vidrio o un metal (de manera indefinida), sino que existe un límite de reciclaje.

Medidas contra la historia térmica.

Para evitar los problemas derivados de la degradación por historia térmica, cuando se desea reciclar algunos polímeros como PP o PE es común utilizar material virgen del mismo tipo pero con, menor índice de fluidez, o mayor peso molecular o mayor viscosidad intrínseca, de manera se logre sinergia y se puede trabajar con este material. No en todos los usos es recomendable mezclar para reciclar.

Otra opción para evitar el envejecimiento por histórica térmica son los extendedores de cadena, por ejemplo para PET.

## **2.2 Agente extendedor de cadena.**

-El enlazamiento es un método que se utiliza principalmente para reacciones de resinas termofijas y elastómeros, pero también es empleado con poliolefinas produciendo compuestos más resistentes, usados principalmente para aplicaciones en tubería y cubierta para cable. El extendedor de cadena forma una atadura entre dos moléculas del mismo polímero u otro material. Este puede formar enlaces entre materiales fisicoquímicamente incompatibles. El efecto es un incremento a la resistencia a la abrasión y resistencia a la ruptura.

Algunos polímeros naturales como son el algodón, la seda y la celulosa tienen una morfología de cadena extendida. Estas morfologías son determinadas por enzimas, que en la naturaleza presentan un control en el proceso de síntesis.

En algunos polímeros sintéticos la extensión de cadena es obtenida por un proceso lento de cristalización controlada. Esta incluye la cristalización en fundido (o templando por largos periodos de tiempo) bajo presión o aplicando tensión y cristalización de polímeros en estado líquido cristalino.

Esto ha sido observado en polímeros de cadena larga como es el poli (p-fenilentereftalamida). La extensión de cadena es obtenida en ciertas polymerizaciones haciendo una conversión de monómero cristalino con polímero cristalino, por ejemplo la polymerización de diacetilenos.<sup>ii</sup>

### **2.3 Determinación de pesos moleculares de polímeros<sup>iii</sup>.**

Los polímeros son un grupo especial de sustancias de alto peso molecular, dicha característica les confiere las propiedades muy diferentes con respecto a sustancias de bajo peso molecular, como una alta viscosidad aun en soluciones muy diluidas.

A diferencia de las sustancias de bajo peso molecular, que poseen un tamaño específico en cuanto al número de átomos que lo conforman, los polímeros son una mezcla de cadenas de diferentes longitudes y por consiguiente de diferentes pesos moleculares, y por tanto no hay peso molecular único, sino una distribución de pesos moleculares. Esto se debe a que su síntesis no es controlada, y produce cadenas de diferente tamaño y peso.

Ya que el peso molecular de los polímeros es en realidad una distribución de pesos moleculares, se puede definir su peso molecular promedio de un modo estadístico como:

Peso molecular promedio número:

$$Mn = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i m_i/M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

Otra expresión de la distribución es el peso molecular promedio en peso (segundo momento de la distribución):

$$Mw = \frac{\sum_i M_i^2}{\sum_i N_i/M_i} = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i}$$

Donde:

$M_i$  es cada uno de los pesos moleculares de la distribución,

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

$n_i$  número de moles de peso molecular  $M_i$ . el peso en gramos de cada peso molecular  $M_i$  es  $m_i$ .

En la medida que la distribución de pesos moleculares sea más ancha mayor será la diferencia entre los pesos moleculares promedio. Para medir la amplitud de la distribución se ha definido el índice de polidispersidad (I.P.).

$$I.P. = \frac{Mw}{Mn}$$

Cuanto más se aleje IP del valor de la unidad (siempre es mayor) mayor será la amplitud de la distribución, en caso contrario la distribución será mas angosta y las propiedades del polímero serán superiores.

## 2.4 Anhídrido Maleico.

El anhídrido maleico (MAH) (2,5-furandiona; anhídrido cis-butenodioico; anhídrido toxílico, dihidro-2,5-dioxofurano<sup>iv</sup>) es un sólido en forma de agujas cristalinas, cuya fórmula condensada es  $C_4H_2O_3$  y tiene los números de riesgos 3123 (toxicidad alta, inflamabilidad baja, reactividad moderada y efecto corrosivo alto)<sup>v</sup>.

Las principales aplicaciones del MAH son:

-En la elaboración de resina poliéster insaturada, la cual tiene a su vez múltiples aplicaciones, como puede ser en la elaboración de botes, muebles de baño (refuerzos de spas y tina de hidromasaje, lavamanos, tarjas, WC), bases de cocina, sillas, concreto polimérico, losetas, auto partes, tuberías, tanques de almacenamiento.

-Fabricación de resina alquidal, que es la base de las pinturas alquidácicas que se aplican en pinturas automotrices y arquitectónicas.

-Elaboración de fertilizantes y agroquímicos, tales como el ácido fumárico.

Las necesidades crecientes del país en cuanto a resinas insaturadas poliéster, lubricantes y agroquímicos, han aumentado la demanda de MAH.

El cual también es utilizado como agente compatibilizante en mezclas de poliolefinas.

Actualmente el MAH que se produce se obtiene por oxidación del benceno y tolueno y por deshidratación y purificación del ácido maleico.



Figura 1 anhídrido maleico (MAH)

## 2.5 Historia comercial.

El MAH fue preparado por Pelouze en 1834 por calentamiento del ácido maleico. No fue posible comercializar al MAH y a sus dos isómeros ácidos hasta 1930, cuando la oxidación catalítica del benceno fue utilizada por la industria química a escalas industriales.

Cantidades pequeñas de MAH son producidas a partir del n-butano, también son extraídas a partir de la producción de anhídrido ftálico.

En México la producción de MAH es alta debido al tipo de proceso usado, además de que las materias primas son de producción nacional (PEMEX<sup>vi</sup>). Como principal distribuidor se encuentra el Grupo Idesa, que tiene una planta de óxido de etileno y otra de MAH.

Los homopolímeros de MAH, han sido sintetizados por radicales libres, y se ha probado que el MAH sufre una pronta polimerización en presencia de un catalizador de radicales libres como lo es el peróxido de benzoilo, así como por radiación gamma y UV. Los homopolímeros de MAH, poli(MAH) son reactivos de difícil obtención. Una serie de polímeros funcionalizados pueden ser preparados por el poli(MAH) bajo condiciones controladas. Esfuerzos comunes en la evaluación y utilización de polímeros termosensibles, fotosensibles y líquidos cristalinos son típicos ejemplos del campo de aplicación del poli(MAH) como reactivo polimérico.

La polimerización se lleva a cabo vía radicales libres, esencialmente por la unión carbono-carbono que es atacada para la adición sucesiva de los anillos del MAH, pudiéndose obtener productos de alto peso molecular (mayor a los 94 000 g/mol).

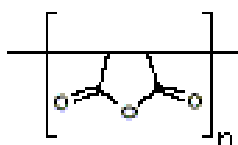


Figura 2. Poli(MAH)

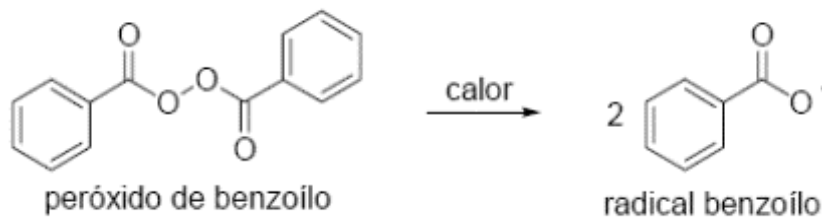


Puesto que la mayoría de los plásticos, los elastómeros y algunas fibras se fabrican por polimerización de radicales libres, este método es obviamente el de mayor importancia desde el punto de vista comercial.<sup>vii</sup>

La polimerización en radicales libres es una reacción rápida que consta de las etapas de reacción en cadenas características, a saber: iniciación, propagación y terminación.

Los iniciadores de radicales libres se obtienen por separación homolítica de enlaces covalentes.

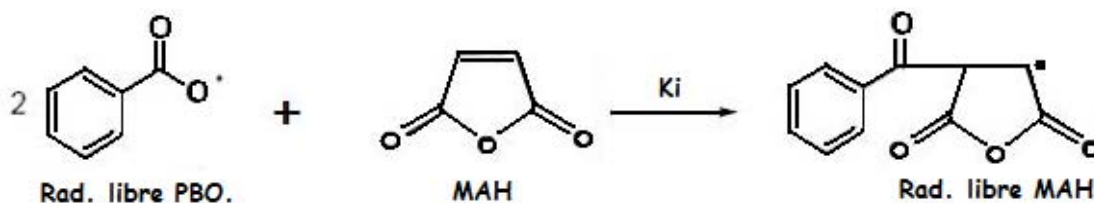
A continuación se muestran las ecuaciones típicas de disociación del peróxido de benzoilo (PBO). La eficiencia del iniciador raramente alcanza el 100%.



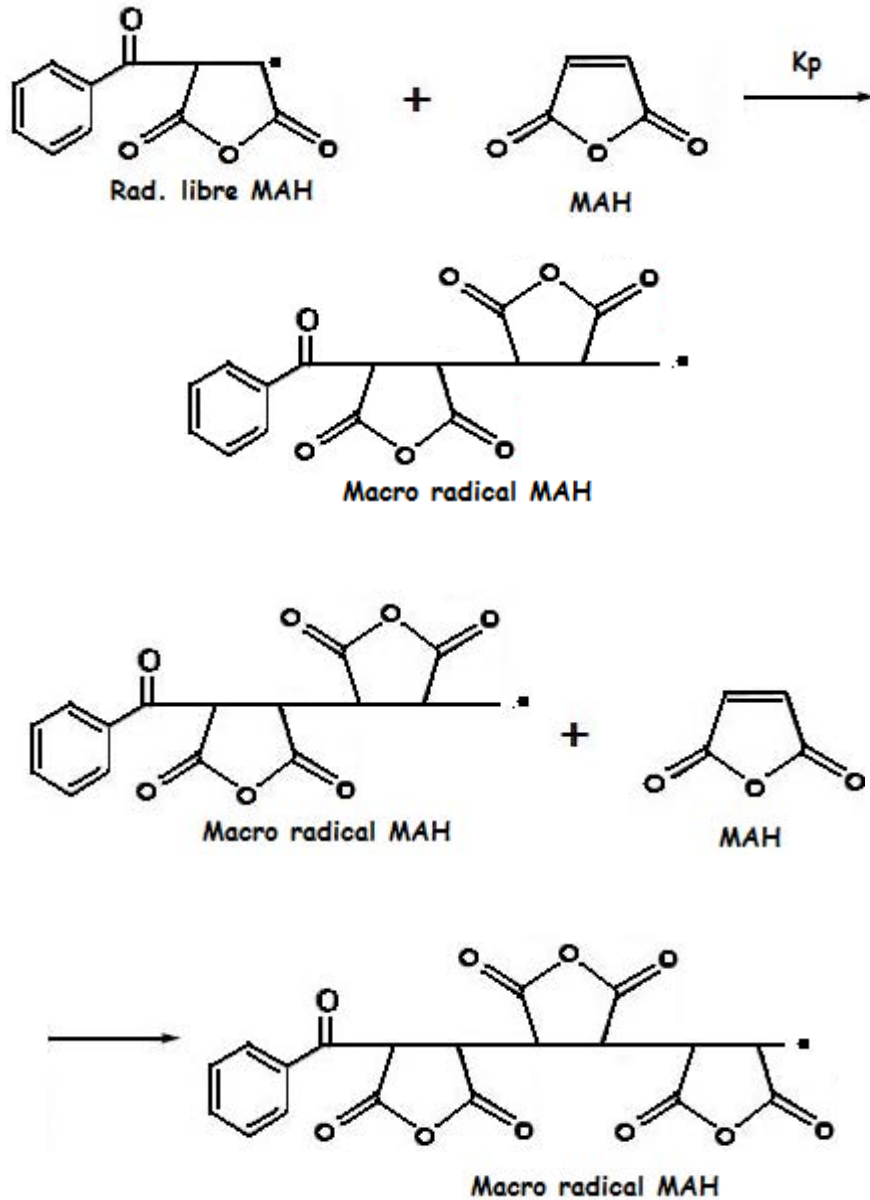
### 2.6 Polimerización del anhídrido maleico<sup>viii</sup>.

En la polimerización del anhídrido maleico es importante notar que el radical libre ( $R^*$ ) acompaña a todas las especies de polimerización.

La velocidad de iniciación, es la que controla la velocidad de proceso de polimerización de radicales libres, esta se halla también relacionada con el rendimiento del proceso de obtención de dos radicales libres a partir de cada molécula del iniciador.



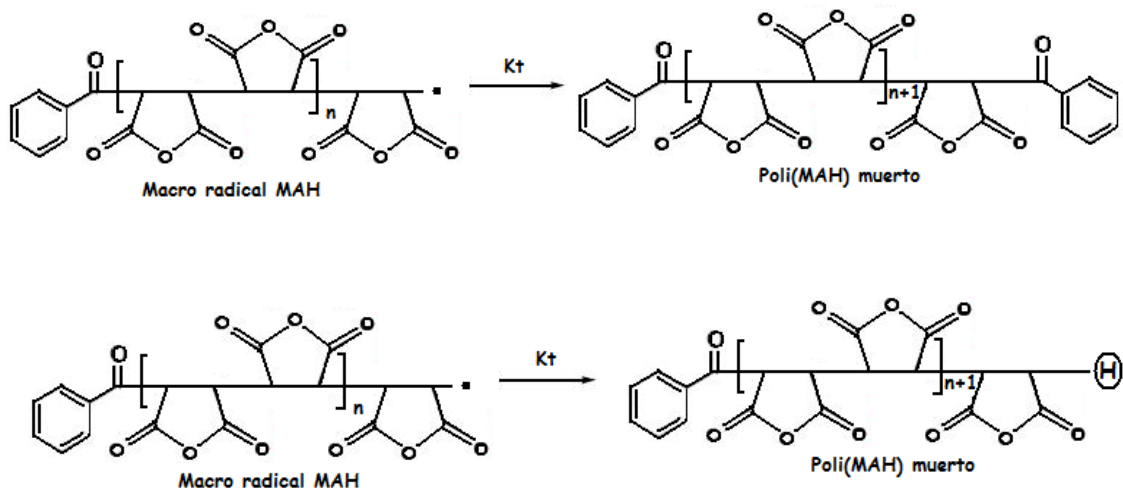
La propagación es una reacción bimolecular que se obtiene mediante la adición de un radical libre nuevo ( $RM^*$ ) a otra molécula del monómero ( $M$ ), y la repetición sucesiva de esta operación.



Se añaden unas 15.000 unidades del monómero por segundo en cada cadena. Mientras exista el radical en extremo de cadena y haya monómero disponible sigue creciendo

Al contrario que en las polimerizaciones iónicas, la terminación de las cadenas de radicales libres en crecimiento se produce normalmente por acoplamiento de dos macro radicales.

La terminación también puede producirse por desproporción, este proceso de terminación incluye la transferencia de un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena del radical libre al extremo de otra cadena en crecimiento, quedando uno de los polímeros con un extremo de la cadena insaturado.



Se saben las siguientes generalidades de la polimerización en cadena de radicales libres utilizando un iniciador químico.

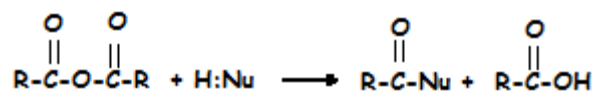
1. La velocidad de propagación es proporcional a la concentración de monómero y a la raíz cuadrada de la concentración de iniciador.
2. La velocidad de terminación es proporcional a la concentración del iniciador.
3. El peso molecular medio es proporcional a la concentración del monómero e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador.
4. La primer cadena iniciada produce rápidamente un polímero de alto peso molecular.
5. La concentración del monómero decrece constantemente durante la reacción y tiende a cero.

6. Al aumentar la temperatura aumenta la concentración de radicales libres, y por lo tanto las velocidades de las reacciones, pero disminuye el peso molecular medio.
7. Si la temperatura excede un valor límite el polímero se descompone sin que se produzca reacción de propagación.

La mayoría de los monómeros se contraen durante su polimerización haciendo que la densidad de los polímeros sea mayor que la de los monómeros correspondientes.

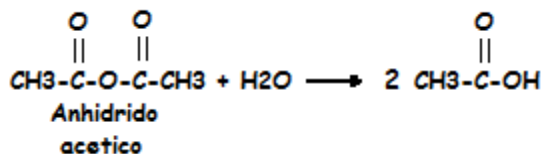
### 2.7 Reacción de anhídridos con alcoholes <sup>ix</sup>

El tipo de reacción más general que experimentan los anhídridos, es la apertura de la unión anhídrido. Se sabe que un alcohol reacciona con un anhídrido cíclico para formar un semi ácido semi éster. Los reactivos nucleofílicos reaccionan con los anhídridos para romper la unión anhídrido.



Donde H:Nu = H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> o ROH.

Tales reacciones comprenden la sustitución nucleofílica, como ejemplo tenemos:



Los anhídridos cíclicos se ven afectados de manera semejante, excepto que se forma un compuesto que contiene dos derivados de ácidos carboxílicos en la misma molécula, en lugar de dos moléculas provenientes de anhídridos de cadena abierta.

Por ejemplo, el anhídrido succínico reacciona con etanol para dar lugar a una molécula que contiene tanto el grupo carboxi (éster) como el carboxilo.

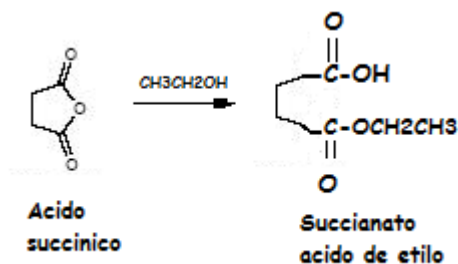


Figura 10

## 2.8 Resinas poliéster <sup>x</sup>

Las resinas poliéster se hacen principalmente a partir de los anhídridos maleico y ftálico con propilenglicol y uniones cruzadas con estireno.

Se debe destacar que el uso de estas resinas con refuerzo de fibra de vidrio ha reemplazado a materiales muy diversos como pueden ser: termoplásticos de alta resistencia, madera, acero al carbón, vidrio y acrílico, lámina, cemento, yeso, etc. Existen también las llamadas resinas de poliéster insaturado que se usan principalmente en aplicaciones de ingeniería: La industria de la construcción ocupa el 30% de estas resinas, el mercado marino 18%, artículos moldeados 15% y la transportación 8%.

Los poliésteres lineales son productos de condensación resultantes de la esterificación de ácidos dicarboxílicos con alcoholes difuncionales. Las macromoléculas formadas son lineales, no reticuladas y en consecuencia tienen las propiedades características de los termoplásticos.

En la práctica industrial los poliésteres lineales más utilizados son los derivados del ácido tereftálico y de dioles alifáticos; concretamente del etilenglicol se obtiene el **politereftalato de etileno (PET)**.

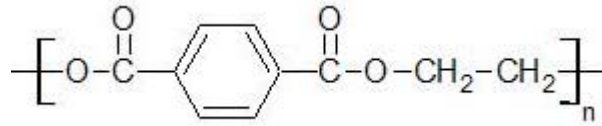


Figura 3. PET

El anillo fenilo, no sólo proporciona un efecto rigidizador, sino, además proporciona una mayor resistencia química a la saponificación.

La resistencia a la tracción del PET, es consecuencia de las atracciones polares entre los grupos carbonilo, su alto grado de cristalinidad y de altos pesos moleculares; por ello, de todos los polialquilentereftalatos, el más resistente es el del etilenglicol (PET).

Como ocurre con las poliamidas, la linealidad y simetría de las cadenas moleculares de estos poliésteres proporcionan un alto grado de cristalinidad y, en consecuencia una elevada resistencia a la tracción.

Cuando se orientan las moléculas del PET uni- o bidireccionalmente, son aún más resistentes, lo que les hace especialmente idóneos para la fabricación de fibras y filmes de alta resistencia. Sin embargo así como otros materiales cristalinos (como polietileno, y el nylon 66) cristalizan inmediatamente al enfriarse el fundido, el PET puede pasar a un estado metaestable dependiendo de la velocidad de enfriamiento. Cuando la velocidad de enfriamiento es muy alta, se tiene un producto amorfo. Para obtener un producto cristalino se requiere un control muy preciso para conseguir el desarrollo de la cristalinidad hasta el grado deseado. Han salido al mercado tipos de PET denominados cristalizables (CPET) que desarrollan más fácilmente su cristalinidad.

## 2.9 Poli (tereftalato de etileno) PET

PET posee buena aptitud para la cristalización, aunque ésta pueda ser demasiado lenta a causa de la rigidez de las cadenas. Los productos comerciales generalmente funden a unos 265°C, aunque pueden llegar hasta los 285°C tras un cuidadoso recocido. El PET es insoluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos, es poco sensible a la acción de los agentes oxidantes, a excepción del HNO<sub>3</sub>, posee una excelente resistencia a la luz y al calor. Existen diferentes grados de PET, los cuales se diferencian por su peso molecular y cristalinidad. Los que

presentan menor peso molecular se denominan grado fibra, los de peso molecular medio, grado película y, de mayor peso molecular, grado ingeniería.

## **2.10 Aplicaciones**

En la actualidad se están abriendo cada vez más nuevos campos de aplicación y se desarrollan botellas PET de alta calidad y reducido peso, entre sus aplicaciones más importantes dentro de los siguientes sectores:

- a) Envase y empaque. Principalmente para bebidas carbonatadas.
- b) Electro-electrónico: Este segmento abarca diversos tipos de películas y aplicaciones desde las películas ultra delgadas para capacitores de un micrómetro o menos hasta de 0.5 milímetros, utilizadas para aislamiento de motores.
- c) Fibras (telas tejidas, cordeles, etc.): En la industria textil, la fibra de poliéster sirve para confeccionar gran variedad de telas y prendas de vestir. Debido a su resistencia, el PET se emplea en telas tejidas y cuerdas, partes para cinturones, hilos de costura y refuerzo de llantas. Su baja elongación y alta tenacidad se aprovechan en refuerzos para mangueras. Su resistencia química permite aplicarla en cerdas de brochas para pinturas y cepillos industriales <sup>xi</sup>, siendo este el principal uso del reciclaje debido al bajo peso molecular que tiene al reprocesarlo.

## 2.11 Propiedades del PET <sup>xii</sup>

<b>Propiedades del PET</b>		
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	1.4
Punto de fusión aproximado	°C	252
Acetaldehídos	ppm	5
Contenido de grupos carboxílicos	mval/Kg.	20
Cristalinidad	%	> 50
Peso específico amorfo		1.33
Peso específico cristal		1.4
Temperatura de transición vítrea	°C	81
Punto de fusión gránulos	°C	260
Condiciones térmicas ASTM C 177	W / M K	
Resistencia al calor (continuo)	°C	105 - 120
Temperatura de distorsión a 186kg ASTM D 648	°C	85
Temperatura de distorsión a 4.6kg ASTM D 648	°C	115
Coefficiente de expansión térmica lineal ASTM D 696	x 10 cm / cm °C	7
Calor específico	Cal/°C /g	0.28 - 0.4
Dureza Rockwell ASTM 795	M -70 -106	
Resistencia a la tracción ASTM D 638	Kg./cm <sup>2</sup>	560 - 750
<b>VALORES DE PERMEABILIDAD</b>		
cm <sup>3</sup> -m / 100in <sup>2</sup> -1atm a 25°C		
O <sub>2</sub>		5
CO <sub>2</sub>		5.7
H <sub>2</sub> O		1.38

Tabla 1: Propiedades físicas del PET.



## **2.12 Proceso de producción del PET <sup>xiii</sup>**

### **Polimerización**

Industrialmente, se puede partir de dos productos intermedios distintos:

- ácido tereftálico (TPA; por sus siglas en inglés)
- dimetiltereftalato (DMT por sus siglas en inglés)

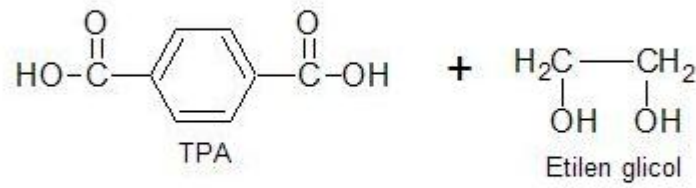
Haciendo reaccionar por esterificación TPA o DMT con glicol etilénico se obtiene el monómero bis(2-hydroxyetyl)tereftalato, el cual en una fase sucesiva, mediante policondensación, se polimeriza en PET según el esquema de más adelante.

### **Cristalización**

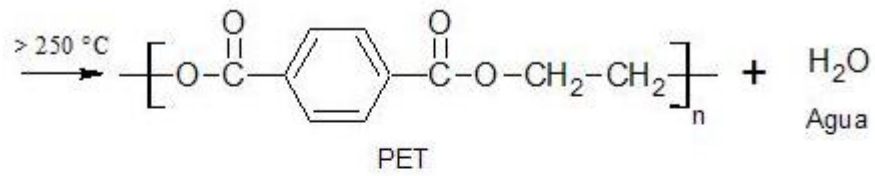
Con este término se describe el cambio de estructura de los polímeros semicristalinos y que consiste en el fenómeno físico con el cual las macromoléculas pasan de una estructura en la cual su disposición espacial es desordenada (estructura amorfa, transparente a la luz) a una estructura uniforme y ordenada (estructura cristalina, opaca a la luz) que le confiere a la resina una coloración blanca lechosa. El proceso industrial (de cristalización) consiste en un tratamiento térmico a 130- 160 °C durante un tiempo que puede variar de 10 minutos a una hora, mientras el gránulo, para evitar su bloqueo, es mantenido en agitación por efecto de un lecho fluido o de un movimiento mecánico.

Con la cristalización, la densidad del PET pasa de 1.33 g/cm<sup>3</sup> del amorfo a 1.4 del cristalino.

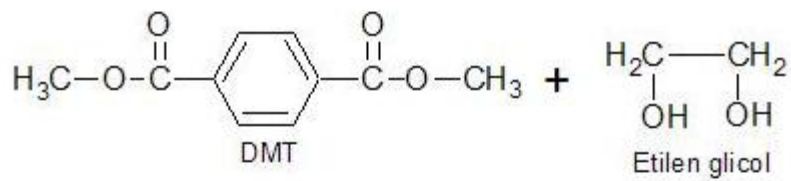
### Esterificación



### Policondensación



### Esterificación



### Policondensación

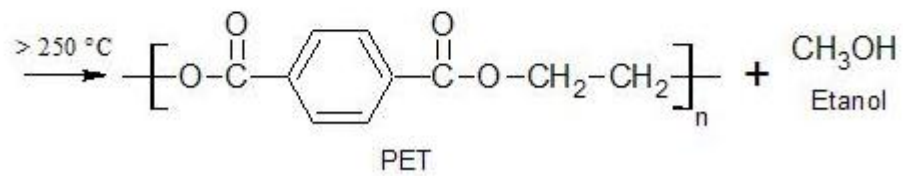


Figura 4: Síntesis del PET.

### **2.13 Modificación química utilizando la extrusora como reactor químico (extrusión reactiva)<sup>xiv</sup>.**

La extrusión reactiva permite combinar la síntesis de polímero y el mezclado por extrusión en un solo proceso. Tiene la ventaja industrial de reducir costos de elaboración del producto final (extrusión).

La funcionalización permite obtener nuevos materiales o cambiar sus propiedades (dureza, resistencia a los cambios de temperatura, etc.), al agregársele un material. Es de gran importancia para la industria pues se pueden elaborar nuevos productos para mercados muy específicos, Las mezclas de polímeros son una de las principales búsquedas de la investigación tecnológica en el mundo. Obtener un nuevo polímero es un proceso muy costoso, mientras que las mezclas permiten obtener nuevos productos con relativa facilidad.

### **2.14 Generalidades de la Extrusión<sup>xv</sup>**

En la extrusión un material se obliga a pasar a través de un dado que da forma al perfil. A diferencia del extrudido de un tubo de dentífrico o de un molino de carne, los extrudidos de plásticos requieren calentamiento para fundirlos y formar un flujo continuo.

Cuando se extruden termoplásticos, al salir del dado es necesario enfriarlos debajo de su temperatura de transición vítrea (Tg) para solidificarlos. En algunos casos se logra pasando el material por una tina de agua, en otros se usa enfriamiento con aire.

## 2.15 Moldeo por extrusión <sup>xvi</sup>.

Las técnicas de transformación de los materiales termoplásticos, tales como la extrusión, implican el reblandecimiento o fusión del material, su flujo en estado fundido hasta adquirir la forma deseada y, finalmente su enfriamiento y consolidación.

Los principios de operación de un extrusor forman la base para varios importantes procesos de fabricación de artículos de plástico. Un extrusor funde, comprime, mezcla y bombea el material plástico a la sección de formado.

En estas mezcladoras al elevarse la temperatura a unos 100° C, se desprende la humedad, que sale por unas válvulas ex profeso de la máquina extrusora aunque para algunos polímeros es necesario meterlos a un deshumidificador antes de introducirlos a la extrusora, (también algún rastro de monómero que hubiera podido quedar ocluido en la resina base) y se funden las ceras y algún otro aditivo, con lo que comienza a formarse un gel.

La sección de formado es usualmente un cabezal con una boquilla de salida que da al material fundido la forma que se desea obtener mediante un proceso continuo, como son: hojas, tubos, perfiles y otros. En las subsecuentes etapas se utiliza esta forma inicial como base para dar al producto su forma final.

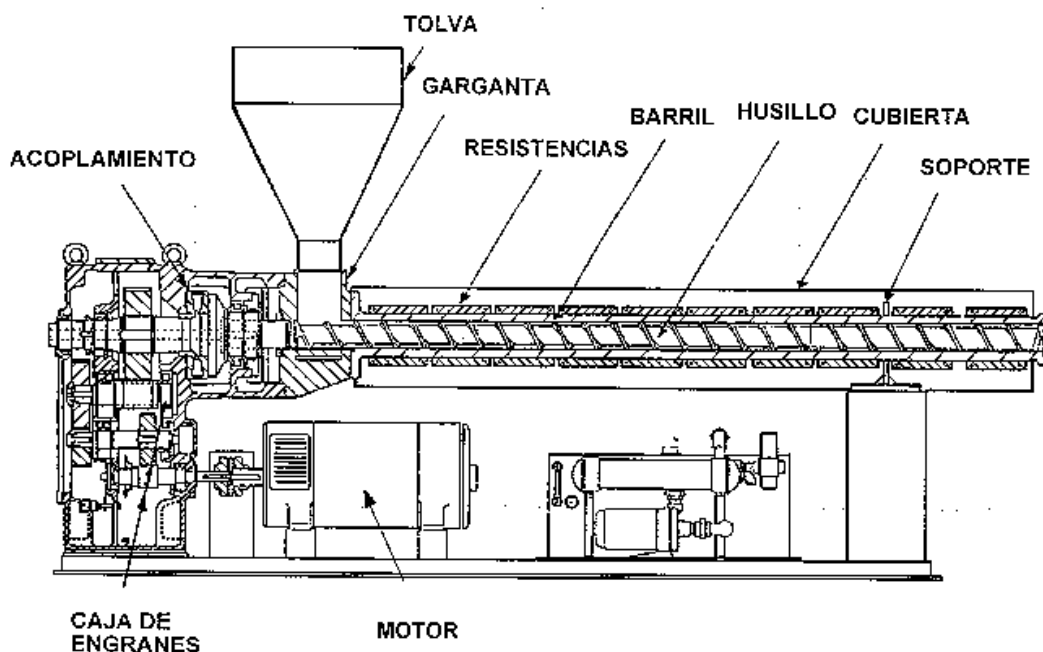


Figura 5: Esquema de un extrusor típico

Un mecanismo de tornillo empuja al termoplástico caliente a través de un dado abierto, que produce formas sólidas, películas, tubos e incluso bolsas de plásticos.

La materia prima granulada se introduce por una tolva a un cañón ó barril donde un gusano ó husillo la transporta a lo largo de ese tubo que esta calentado. De esta manera el material va fundiendo ocupando menos espacio hasta que en el extremo sale el material fundido. El husillo o tornillo es el elemento que mediante rotación empuja el material. Normalmente tiene tres zonas:

- a) La alimentación donde se recibe la materia prima. En esta zona no hay fusión y sirve para empujar con el material sólido al material semifundido.
- b) La zona de compresión, donde el material empieza a fundirse y a expulsar aire en retroflujo.
- c) La zona de dosificación que obliga al material homogéneamente fundido a fluir con caudal uniforme hacia el dado y la correspondiente salida.

#### **Otras consideraciones <sup>xvii</sup>:**

El uso de polímeros reciclados ofrece oportunidades atractivas para el desarrollo de materiales con propiedades nuevas o iguales a las del material virgen. Sin embargo, las simples mezclas frecuentemente tienen propiedades mecánicas pobres y morfologías inestables. Por lo tanto, es necesaria la compatibilización de estas mezclas. Estos problemas pueden ser superados por el agregado de un agente de acople o con la incorporación de grupos reactivos que generen "in situ" (durante el proceso de extrusión del material) una pequeña cantidad de polímero o copolímero que actúe modificando la adhesión interfacial.

La maleinización (funcionalización con anhídrido maleico) de poliolefinas es un típico ejemplo de lo que se denomina extrusión reactiva. Actualmente existe un gran interés comercial en este debido a que la extrusora es un método de procesamiento capaz de manejar polímeros con altas viscosidades.

El producto que se desea obtener en este trabajo busca cumplir las características de agente de acople.

## 2.16 Espectroscopía de Infrarrojo (IR) <sup>xviii</sup>.

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente  $400-10\text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopía rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ( $14000-4000\text{ cm}^{-1}$ ) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

La espectroscopía infrarroja funciona porque los enlaces químicos tienen frecuencias específicas a las cuales vibran correspondientes a niveles de energía. Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activa al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente.

Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

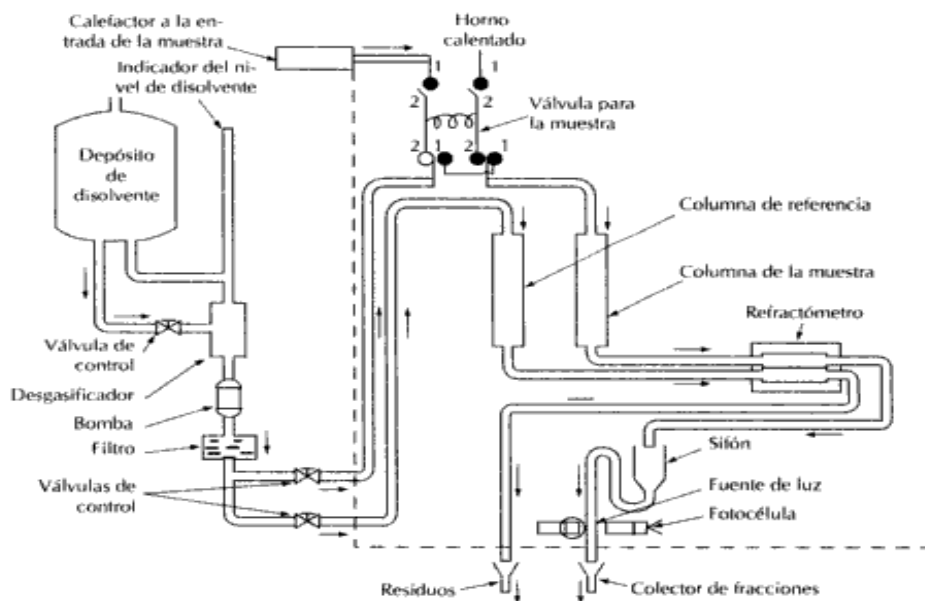
Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos.

## 2.17 Cromatografía de Permeación en Geles (GPC) <sup>xix</sup>.

La Cromatografía de permeación en geles (GPC) que también se a denominado de tamices moleculares o filtración en gel, es un tipo de cromatografía sólido-líquido que separa los polímeros polidispersos en fracciones por tamizado mediante un gel de poliestireno con enlaces cruzados u otro de características similares.

Los diferentes tipos de partículas usadas deben ser estables, mecánica y químicamente, tener bajo contenido en grupos iónicos, uniformidad de poro y tamaño. Los compuestos pueden ser derivados de dextranos (Sephadex), derivados de agarosa (Sephарosa), derivados de acrilamidas (BioGel P) y esferas de vidrio. Hay diferentes tamaños de partícula para un gel: a menor tamaño mayor resolución y menor gasto en la columna.

Puesto que las partículas pequeñas penetran mas fácilmente en las partículas del gel, las fracciones de más alto peso molecular se separan antes, ya que la velocidad de flujo de una cadena de polímero esta relacionada con su tamaño y con su volumen hidrodinámico, de esta manera la GPC, separa las fracciones de acuerdo con su tamaño.



Como se ve en la figura, en dos columnas separadas se bombea por un lado una disolución con un disolvente como el tetrahidrofurano (THF) y por el otro el disolvente THF con un caudal de 1 mL/min. Las diferencias en el índice de refracción entre el disolvente y la disolución se determinan mediante un refractómetro diferencial y se registran automáticamente. Cada unidad de columna se calibra utilizando polímeros de peso molecular conocido.

## **2.18 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

El análisis térmico se compone de una serie de técnicas instrumentales en las cuales se determinan parámetros físicos o químicos en función de la temperatura. En la técnica de TGA, se registran los cambios de peso de una muestra por efecto del cambio de temperatura, mediante rangos controlados de energía en una atmósfera específica.

La variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de masa.

### **Aplicaciones**

1. Identificación de polímeros
2. Determinación de humedad
3. Aproximación del porcentaje en masa de mezclas
4. Estabilidad Térmica
5. Descomposición térmica
6. Cálculo de entalpías
7. Análisis de composición



### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1 Equipo

- Equipo de cromatografía de permeación en gel Waters 2414
- Equipo de medición de TGA TA Instruments modelo 2950.
- Extrusor de doble husillo cónico Haake Rheocord. Modelo 90. No de serie 920024
- Deshumidificador
- equipo de cromatografía de permeación en gel, con desgasificador en línea y un banco de dos columnas Waters. Disolvente usado tetrahidrofurano (THF) como eluyente a una velocidad de flujo de 0.5mL/min. y una temperatura de 35 °C. Se localiza en el laboratorio de cromatografía del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM).

#### 3.2 Reactivos:

- Estireno ALDRICH 98%
- Azo-bisisobutironitrilo (AIBN) ALDRICH 98%
- 4-dimetil-amino piridina (4DMAP) ALDRICH 98%
- Anhídrido maleico grado reactivo distribuido por Aldrich® 98% de pureza.
- Anhídrido maleico grado industrial por IDESA 98% de pureza..
- Peróxido de Benzoílo (PBO) distribuido por Aldrich® 98% de pureza.
- PET de botella proporcionado por APREPET.

### 3.3 Metodología

Para todos los casos de polimerización en masa se utilizó como reactor un matraz de bola de dos bocas conectado a un termopar, el cual registra la temperatura dentro del reactor. Se utiliza una parrilla eléctrica con agitación magnética, y baño María de aceite para poder controlar mejor la temperatura como se muestra en la figura.

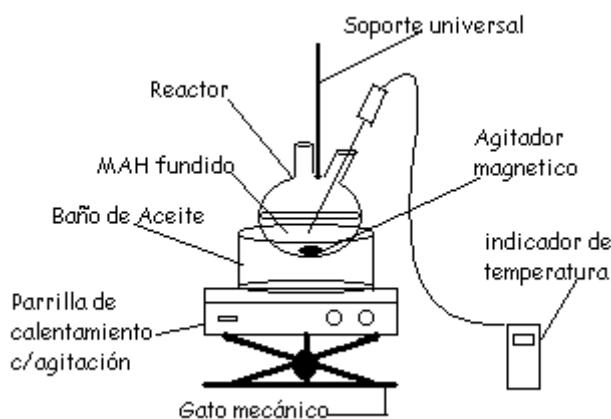


Figura 6: Esquema de reactor poli(MAH).

#### 3.4 a) "Reacción en masa de MAH". Síntesis de poli(anhídrido maleico) [Poli(MAH)]

El MAH se polimeriza en masa en estado fundido siguiendo la secuencia informada en la literatura por Kim y Lee<sup>(xx)</sup>. El procedimiento consiste en poner 30g de MAH en un matraz bola de 500mL de dos bocas. El matraz se coloca en un soporte con un magneto y se prepara para calentamiento en baño María de aceite. Se coloca un termopar cuidando que no interfiera con la agitación magnética. Se procede al calentamiento del maleico, el cual funde a 60°C, cuando llega a 80°C comienza la adición paulatina de la cantidad respectiva del PBO cuidando que no se superen los 160°C. El tiempo que permaneció a temperatura constante varió de 30 min a 2h.

Las concentraciones de iniciador con que se experimentó fueron de 1, 2, 3, 4 y 5 peso%. El poli(MAH) obtenido se pulveriza y se utiliza en crudo.

**3.5 b) “Obtención de un copolímero de estireno-anhídrido maleico (MAH-ST)<sup>xxi, xxii</sup>”**

8g (0.08 moles) de MAH y 2.28g (0.02 moles) de estireno se adicionan a un matraz de 250mL el cual contiene una mezcla de 60mL de tolueno y 12mL de acetona. Se agrega el AIBN, 0.18g (0.001 moles) a la disolución manteniendo la temperatura constante a 60<sup>o</sup>C (la variación permitida es de ±0.5). Se deja calentando a esta temperatura durante 40 minutos. El copolímero es una mezcla blanca lechosa, esta suspensión se precipita en hexano y se seca a presión reducida. El copolímero se caracteriza por cromatografía de permeación en gel.

**3.6 c) Extrusión del PET reciclado con poli(MAH).**

En un extrusor de doble husillo cónico se pone la mezcla (previamente preparada en una bolsa de polietileno) de PET reciclado de botella (previamente secado 1h en el deshumidificador) con los diferentes poli(MAH) que se obtuvieron. Se experimentó con 5g de poli(MAH) por cada 300g de PET.

Las variables de proceso se muestran en discusión de resultados.

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

##### 4.1 Reacción de PET con Poli(MAH).

En la figura 11, se pueden apreciar encerrados los grupos funcionales que conforman los grupos terminales del PET. Se puede ver que del lado derecho de la molécula se tiene el grupo alcohol y del lado izquierdo el grupo ácido carboxílico <sup>xxiii</sup>.

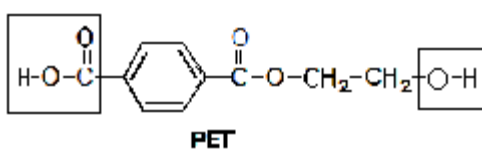
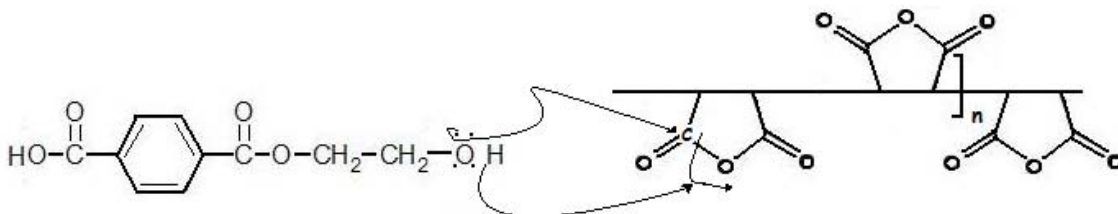
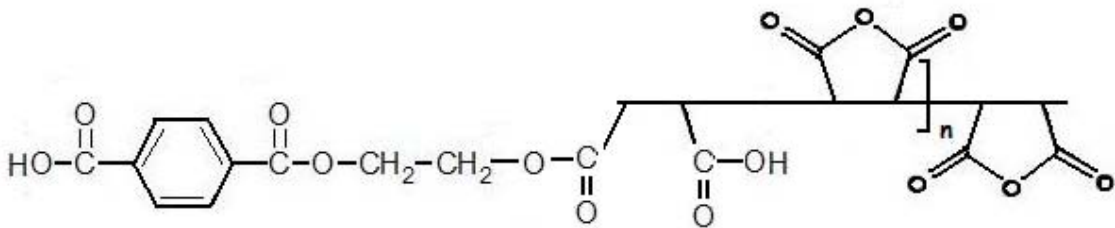
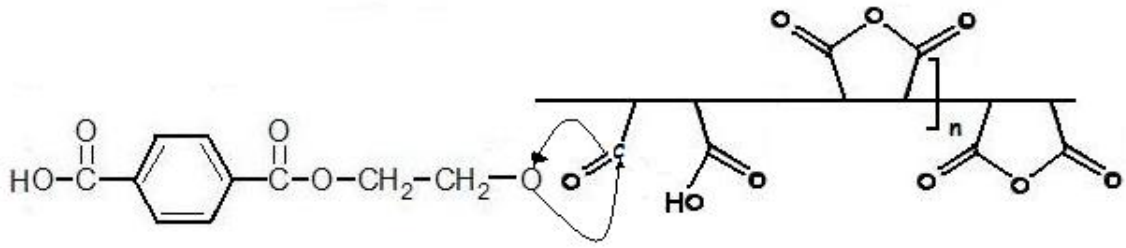


Figura 11 PET, "monómero".

Partiendo de esta estructura y tomando como base la reacción del grupo alcohol del poliéster con ANHIDRIDOS, se propuso hacer reaccionar el poli(MAH) con el PET en el extrusor.



El mecanismo de reacción parte de que el oxígeno del PET ataca al átomo de carbono del doble enlace del poli(MAH), que tiene una  $\delta+$ , abriendo así el anillo anhídrido. El hidrógeno del alcohol se adiciona al oxígeno puente entre los dos grupos carbonilo formándose un grupo funcional carboxilo en el lado opuesto del ataque del alcohol.



Como resultado se obtendría un éster (producto del alcohol con el carbonilo atacado del anhídrido) y del otro lado un ácido carboxílico. El poli(MAH) podría reaccionar con otro grupo terminal alcohol de otra molécula de PET uniéndolas y formando así moléculas de mayor peso molecular.

Esto es lo que se persigue en este trabajo, que el homopolímero del maleico sea capaz de reaccionar con los grupos terminales del PET de botella al extrudirlo. De esta manera, uniría las cadenas fragmentadas, conduciendo a un aumento del peso molecular del PET. Con este producto podrían obtenerse objetos grandes y rígidos. Se comenzó con la hipótesis que el extendedor de cadena de mayor peso molecular produciría los mejores resultados. Se tomó como base para iniciar los experimentos un reporte de síntesis de homopolímero de 1995<sup>(xxiv)</sup>. donde se da una síntesis muy general, en donde la polimerización se lleva a cabo en estado fundido con 5 % en peso de PBO. El intervalo de temperatura de la reacción reportada se encuentra entre 80 y 160°C. Las variables de este trabajo fueron: pureza del MAH (grado reactivo

MAH-r, grado industrial MAH-i, tiempo de calentamiento, temperaturas a las que se dejó reaccionando, cantidad de peróxido y velocidad de enfriamiento.

También se experimentó con la **reacción alterna** de formación de un copolímero de MAH-estireno en solución de acetona-tolueno a  $60^{\circ}\text{C}$  iniciado por azobisisobutironitrilo AIBN, para comparar los resultados.

Dado que uno de los objetivos es encontrar un producto de interés comercial, se quiso saber que tan eficiente podría ser el uso del MAH grado industrial con respecto al de grado reactivo y al de un copolímero MAH-estireno.

#### Materia prima

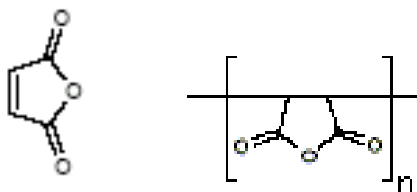


Figura 7: Esquema del MAH y del poli(MAH)

#### 4.2 Espectro de infrarrojo de MAH industrial.

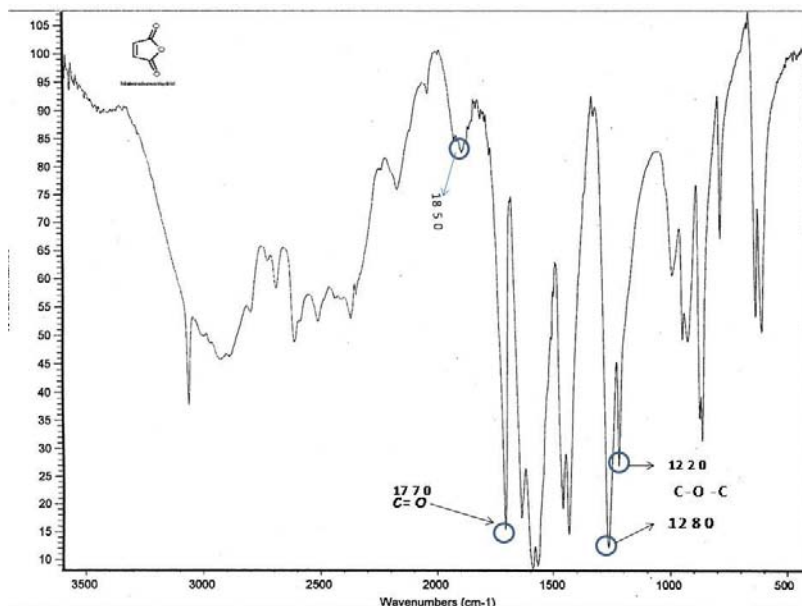


Figura 8: Se muestra el espectro de infrarrojo de la materia prima: MAH industrial

En la figura 8 se pueden apreciar las bandas características teóricas de los anhídridos, presentando una banda ancha en 1850 además de otra en 1770 características de los enlaces C=O además de un par de bandas en 1220 y 1280 característicos de un ciclo estrecho del enlace C-O-C.

#### 4.3 Espectro de infrarrojo de Poli(MAH).

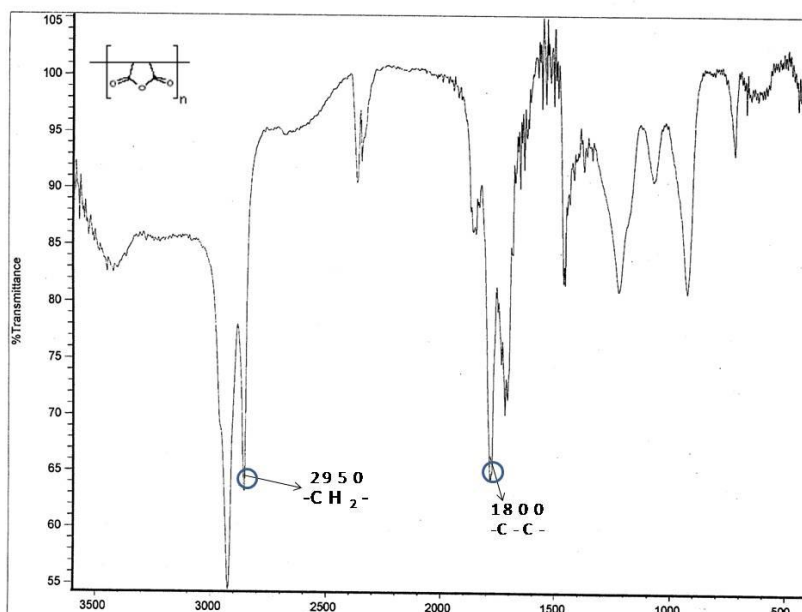


Figura 9: Espectro de infrarrojo del producto de polimerización: Poli(MAH) de la reacción C30.

El espectro de infrarrojo del poli(MAH) (Figura 9) presenta dos bandas características de los metilenos ( $-CH_2-$ ) en 2950, producto de un estiramiento asimétrico H-C-H, además de una banda en 1800 característica de los anhídridos, con lo cual se puede suponer una estructura con los anillos de MAH unidos entre si por la apertura del enlace C=C ahora convertido en un enlace  $-C-C-$ .

#### 4.4 Efecto de la temperatura y tiempo

Para la primera parte de la experimentación, se sometió al MAH al proceso de fusión y adición del peróxido con variación de las temperaturas finales de 110 a 160°C con incrementos de 10°C y tiempos de reacción de 60 min y 90 min. Se observó que las únicas reacciones de las cuales se obtuvo alguna tendencia a la formación de polímeros fueron las A7 (MAHr-PBO5-T140t60 ; Significado de clave: Se usó MAH grado reactivo, con 5% de PBO, Temperatura 140°C, durante 60 minutos) y A8 (MAHr-PBO5-T140-t90), basados en los valores de peso molecular obtenido (los más altos).

Muestras	% PBO	T (°C)	t(min)	Mn	Mw	Mw/Mn
A1-MAHr-PBO5-T110-t60	5	110	60		-	
A2-MAHr-PBO5-T110-t90	5	110	90		-	
A3-MAHr-PBO5-T120-t60	5	120	60	1006	1361	1.353
A4-MAHr-PBO5-T120-t90	5	120	90	1014	1371	1.353
A5-MAHr-PBO5-T130-t60	5	130	60	1052	1442	1.37
A6-MAHr-PBO5-T130-t90	5	130	90	1060	1478	1.394
A7-MAHr-PBO5-T140-t60	5	140	60	1580	2138	1.353
A8-MAHr-PBO5-T140-t90	5	140	90	1315	1907	1.451
A9-MAHr-PBO5-T150-t60	5	150	60	1210	1688	1.395
A10-MAHr-PBO5-T150-t90	5	150	90	1118	1514	1.354
A11-MAHr-PBO5-T160-t60	5	160	60	1017	1212	1.192
A12-MAHr-PBO5-T160-t90	5	160	90	-	-	-

Tabla 2: Efecto sobre el peso molecular del homopolímero de la temperatura y tiempo.



#### 4.5 Efecto del tiempo de residencia.

Considerando que se requieren mayores pesos moleculares, se quiso conocer si sólo había faltado calentar más. En las corridas de experimentos B1 (MAHr-PBO5-T140-t60) y B2 (MAHr-PBO5-T140-t90) se utilizaron las mismas condiciones de las de los experimentos A7 y A8. En B3 se dejó a 140 grados 120 minutos de tiempo de reacción. En el experimento B4 a B5 se llevó a 160°C y se varió el tiempo de calentamiento de 60 y 90 minutos.

Con ello se pudo comprobar que, para este caso, a mayor tiempo de reacción, mayor era el peso molecular del producto.

Exp	% PBO	T (°C)	t.(min)	Mn	Mw	Mw/Mn
B1-MAHr-PBO5-T140-t60	5	140	60		-	
B2-MAHr-PBO5-T140-t90	5	140	90	1858	2869	1.549
B3-MAHr-PBO5-T140-t120	5	140	120	2097	3087	1.472
B4-MAHr-PBO5-T160-t60	5	160	60	1732	2707	1.563
B5-MAHr-PBO5-T160-t90	5	160	90	1276	2225	1.743

Tabla 3: Efecto del tiempo de residencia.

#### 4.6 Comparación entre MAH grado industrial y grado reactivo.

Para el experimento **CR** (MAHr-PBO 5-T140-t120) se utilizó MAH grado reactivo y en el **CI** se utilizó MAH industrial a las condiciones en las que se había obtenido el mayor peso molecular (140°C Y 120 min) con el objetivo de conocer la influencia de las impurezas industriales en la obtención del homopolímero. En el experimento **CIL** el producto obtenido fue lavado con tolueno caliente. Para el experimento **CI-2** se agregó el iniciador durante un mayor intervalo de tiempo (15 minutos entre adición y adición) con respecto al experimento **CI**.

Exp	% PBO	T (°C)	t.(min)	Mn	Mw	Mw/Mn
CR-MAHr-PBO 5-T140-t120	5	140	120	1109	1814	1.636
CI-MAHi-PBO 5-T140-t120	5	140	120	1933	3364	1.74
CIL-MAHr-PBO 5-T140-t120	5	140	120	899	1722	1.915
CI-2-MAHr-PBO 5-T140-t120	5	140	120	2571	3672	1.429

Tabla 4: Comparación entre MAH industrial y MAH reactivo.

Esta serie de experimentos, fue una de las más importantes. Se pudo observar que la impureza del MAH no iba en detrimento de la obtención del peso molecular de su polímero. Considerando que el uso de MAH grado industrial bajaría los costos sin sacrificar los resultados, se decidió usar MAH grado industrial en los experimentos posteriores.

#### 4.7 Efecto de la concentración del iniciador.

Como ya es sabido otro factor importante para la obtención de polímeros de alto peso molecular es la concentración del iniciador, sabiendo que mientras menor sea la cantidad de iniciador la probabilidad de que dos radicales se encuentren y lleguen a la terminación de la cadena es mucho menor. Se varió el porcentaje de peróxido de 1 a 5% en los experimentos EB, E1, E2, E3 y E4 respectivamente. Se usaron las condiciones óptimas encontradas de 140°C y 120 minutos.

Exp	% PBO	T (°C)	t.(min)	Mn	Mw	Mw/Mn
EB- MAHi-PBO 1-T140-t120	1	140	120	4031	6583	1.633
E1- MAHi-PBO 2-T140-t120	2	140	120	3249	5295	1.63
E2- MAHi-PBO 3-T140-t120	3	140	120	3253	4691	1.442
E3- MAHi-PBO 4-T140-t120	4	140	120	2215	3955	1.786
E4- MAHi-PBO 5-T140-t120	5	140	120	1933	3364	1.74

Tabla 5: efecto de la concentración del iniciador.

Se observa que la concentración donde se obtiene casi el doble del peso molecular es con 1% de PBO.

#### 4.8 Variación de la temperatura con 1% de iniciador.

Para la serie de experimentos C1 a C5 se usó 1% de iniciador pero se quiso verificar si a mayores temperaturas, pero a esta concentración del peróxido y 120 minutos se obtenían mayores pesos moleculares.

Exp	% PBO	T (°C)	t.(min.)	Mn	Mw	Mw/Mn
C1- MAHi-PBO 1-T120-t120	1	120	120	10737	20375	1.898
C2- MAHi-PBO 1-T140-t120	1	140	120	7478	26552	3.552
C3- MAHi-PBO 1-T150-t120	1	150	120	5628	13306	2.364
C4- MAHi-PBO 1-T160-t120	1	160	120		-	
C5- MAHi-PBO 1-T170-t120	1	170	120		-	

Tabla 6: Variación de la temperatura con 1% de iniciador.

Se observó que a elevadas temperaturas y 120 minutos de reacción el producto terminaba carbonizándose y el rendimiento de la reacción bajaba considerablemente.

#### 4.9 Efecto de otras variables de proceso.

##### Tiempo de enfriado.

En el siguiente experimento, se dejó que el producto se enfriara lentamente dentro del reactor hasta que el baño de aceite llegara a la temperatura ambiente para investigar si la velocidad de enfriamiento influía favorablemente en la reacción. Se usaron las condiciones de reacción con las que se obtuvo el polímero con el mayor peso molecular de los experimentos realizados.

Exp	% PBO	T (°C)	t.(min.)	Mn	Mw	Mw/Mn
C3O- MAHi-PBO 1-T140-t120	1	140	120	1108	2815	2.541

Tabla 7: Datos obtenidos habiendo enfriado lentamente el producto.

### Tiempo de adición.

Otra variable fue la adición lenta del PBO en un intervalo amplio de temperaturas para los experimentos C4P y C5B. Se fundió el MAH y al llegar a los 90°C se agregó poco a poco el iniciador hasta alcanzar 140°C, temperatura en la que permaneció 120 min. Se adicionó en C4P en 30 min y en C5B 60 min.

Exp	% PBO	T (°C)	T.(min)	Mn	Mw	Mw/Mn
C4P-MAHi-PBO1-T140-t120	1	140	120	102684	211250	2.057
C5B-MAHi-PBO1-T140-t120	1	140	120	181178	351581	1.941

Tabla 8: Tiempo de adición.

En ambos casos se obtuvieron polímeros de muy alto peso molecular.

Con todo lo anterior se puede concluir que los valores de los factores más importantes encontrados en esta serie de experimentos para la obtención de homopolímeros de MAH son:

- La temperatura de reacción (A7-MAHr-PBO5-T140-t60).
- El tiempo de reacción (B3-MAHr-PBO5-T140-t120).
- El % de iniciador (peróxido), (EB-MAHi-PBO1-T140-t120)
- El tiempo de enfriamiento (C3O-MAHi-PBO1-T140-t120)
- La velocidad de adición de iniciador (C5B-MAHi-PBO1-T140-t120).

Los productos de los experimentos anteriores fueron comparados con el poli anhídrido maleico comercial distribuido por Aldrich<sup>R</sup> del cual se obtuvo el peso molecular obtenido por GPC de 29 706.

Con los experimentos realizados hasta aquí se puede obtener productos con peso molecular del orden del poliMAH grado reactivo de Aldrich y también se pueden obtener productos de mayor peso molecular.

#### 4.10 Copolímero de estireno-MAH.

Se sintetizó un copolímero en disolución para comparar la efectividad con el homopolímero poliMAH como extensores de cadena en PET reciclado.

muestra.	Mn	Mw	MP	Mz	Mw/Mn
MAH-ST	52932	115399	41058	237727	2.180

Tabla 9: Copolímero de estireno-MAH.

#### 4.11 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de los poli(MAH) obtenidos se realizó para conocer su estabilidad térmica ya que no debiese descomponerse el aditivo a las altas temperaturas de trabajo del PET en el proceso de extrusión (que van de los 230 a los 270 °C durante las 4 zonas de calentamiento). También con ello se podría tener una idea de la concentración que podría ser adicionado al poli(MAH) para obtener PET-poli(MAH).

Se analizaron las muestras de los distintos pesos moleculares. El criterio fue observar el porcentaje del producto presente en el extrusor a 300°C con respecto del peso molecular de la muestra.

Para ello se analizaron cuatro diferentes muestras de poli(MAH) consideradas como representativas, las cuales se muestran en la siguiente tabla, donde se dan los datos de peso molecular de la muestra y el porcentaje de muestra presente a los 300°C.

Nombre de la muestra	Peso molecular (Mw)	% de muestra presente a 300°C
CIL MAHr-PBO 5-T140-t120	1722	6.995
EB-MAHi-PBO 1-T140-t120	6583	20.92
C3O-MAHi-PBO 1-T140-t120 (enfriado lento)	28150	57
C4P-MAHi-PBO 1-T140-t120 (adición lenta del PBO)	211250	87.08

Tabla 10: Muestras poli(MAH) para TGA.

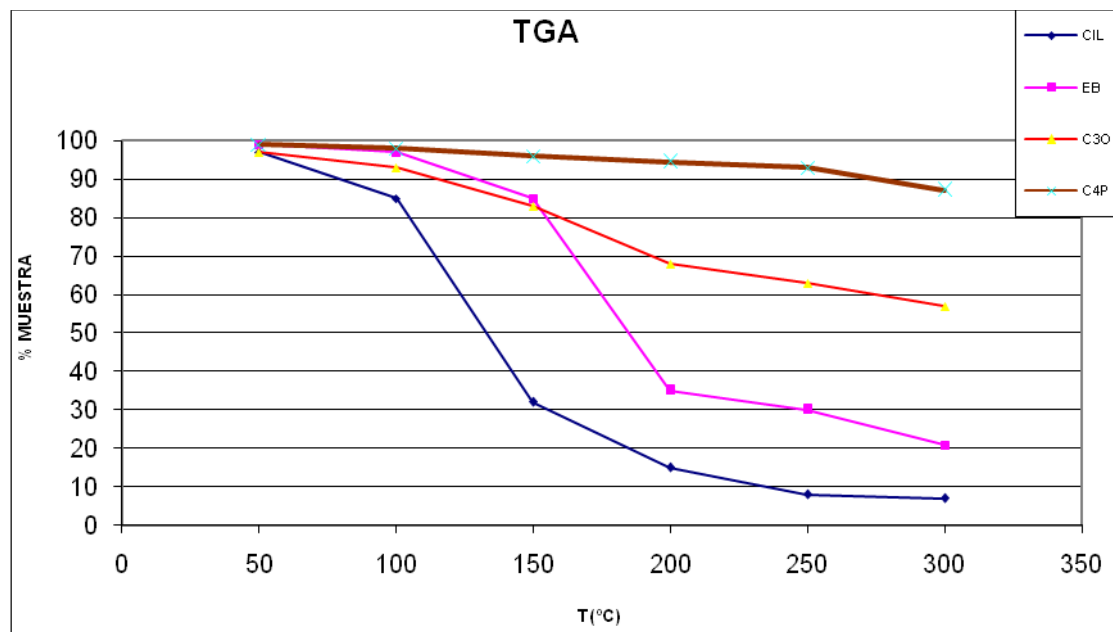


Figura 12: TGA de las muestras de poli(MAH) de la tabla 10.

#### 4.12 Conclusiones Análisis Termogravimétrico (TGA)

Por medio del análisis termogravimétrico se pudo observar una relación directamente proporcional al peso molecular del polímero con respecto al % en peso de muestra presente a los 300° C. Con esto se puede concluir que con C3O - MAHi-PBO 1-T140-t120 (enfriado lento) de un peso molecular alrededor 30,000 estará presente el 50% del poli(MAH) a 300°C el cual podrá reaccionar con el PET dentro del extrusor. Y con el C4P casi todo continuará activo en el extrusora esa temperatura.

#### 4.13 Extrusión de PET con los poli(MAH) obtenidos.

En un extrusor de doble husillo cónico se hizo la mezcla de PET reciclado de botella con los diferentes poli(MAH) que se obtuvieron. Se experimentó con 5g de poli(MAH) por cada 300g de PET. Se consideró que por medio del valor del torque se tendría indirectamente una medida de la viscosidad, la cual es proporcional al peso molecular del polímero. Se esperaba un aumento en el torque de la mezcla PET/poli(MAH) con respecto al torque que presenta el PET sólo. Se ensayaron los experimentos con mayor peso molecular y se compararon con el poli(MAH) comercial marca ALDRICH®. Las condiciones en el extrusor fueron las siguientes:

#### 4.14 Condiciones de alimentación al extrusor.

Velocidad del tornillo (RPM)	50
Velocidad de alimentación (RPM)	40
Temperatura zona 1 (°C)	240
Temperatura zona 2 (°C)	260
Temperatura zona 3 (°C)	270
Temperatura zona 4 (°C)	260

Tabla 11: condiciones de alimentación al extrusor.



#### 4.15 Resultados de Torque.

Experimento	Nombre	Mw	Torque (N/m)
PET reciclado solo			23
PET virgen			80
PET/poli(MAH)	ALDRICH®	29706	40
PET/poli(MAH-ST)	copolimero	115399	55
PET/poli(MAH)	C5B	351581	49
PET/poli(MAH)	C4P	211250	45
PET/poli(MAH)	C3O	28150	55
PET/poli(MAH)	C2	26552	54
PET/poli(MAH)	C1	20375	55
PET/poli(MAH)	C3	13306	53
PET/poli(MAH)	EB	6583	25
PET/poli(MAH)	E1	5295	25
PET/poli(MAH)	E2	4691	26
PET/poli(MAH)	E3	3955	26
PET/poli(MAH)	E4	3364	23
PET/poli(MAH)	CI-2L	4231	45
PET/poli(MAH)	CI-2	3672	45
PET/poli(MAH)	CI	1814	19
PET/poli(MAH)	CR	1755	21
PET/poli(MAH)	CIL	1722	22

Tabla 12: Se muestran Los resultados en torque obtenidos con los distintos poli(MAH) en el extrusor.

#### 4.16 Torque de PET con los poli(MAH).

Se encontraron 10 muestras en las que el torque aumenta de 40 a 55, que es mayor al de 23 del PET reciclado sólo. Sin embargo se observó que el PET continuaba teniendo alta fluidez, es decir, la viscosidad era muy baja e insuficiente para generar productos rígidos. Para el moldeo por extrusión es necesario un producto con mayor consistencia que el obtenido, para la obtención de materiales rígidos.

También se logró observar que el comportamiento del poli(MAH) ALDRICH<sup>®</sup> con respecto al obtenido en este trabajo era similar e inclusive el de este trabajo tuvo un torque mayor en la extrusora que el alcanzado por el de ALDRICH<sup>®</sup>.

De lo que se puede decir que la mezcla PET/poli(MAH) fue posible pero no suficiente para el posterior moldeo del material. Lo que hace suponer que el tratamiento del material para un producto rígido además de necesitar el extendedor de cadena deberá ser complementado con cambios en el tratamiento mediante variables de proceso de extrusión.

## 5. Conclusiones.

- Se obtuvieron oligómeros y polímeros de altos pesos moleculares por polimerización en masa vía radicales libres.
- Se obtuvo un copolímero MAH-estireno por polimerización en emulsión para comparar la diferencia entre estos dos polímeros.
- El producto obtenido se comparó con un copolímero MAH-estireno, mostrando ser la polimerización en masa la de mayores ventajas técnico-económicas.
- Se logró obtener un poli(MAH) de mayor e igual peso molecular al producto comercial, con las características de poder obtenerlo a un costo menor, con materia prima de producción nacional, potencialmente aplicable en un proceso real como lo es un proceso por lotes, que se realiza en pocos pasos y sin necesidad de realizar purificaciones con disolventes. Todo lo anterior lo hace ecológico y por lo tanto competitivo y económicamente atractivo.
- El aumento de la viscosidad del PET se pudo observar analizando la fuerza del torque del extrusor al poner cierta cantidad (5g del poli-MAH obtenido en 300g de PET usado).
- Se probaron tres productos obtenidos con distintos procedimientos: MAH grado industrial fundido, MAH grado reactivo fundido, MAH - estireno. El que produjo los mejores resultados en mayor viscosidad y torque con el PET fue el de grado industrial.

- Al contrario que la hipótesis inicial, el peso molecular más alto no produjo la viscosidad más alta, es decir, el producto de mayor peso molecular obtenido fue un extendedor de cadena deficiente. siendo el polímero con un peso molecular de entre 10 000 y 30 000 el que mostró el mayor aumento de viscosidad del PET.
- El producto de experimentos de más bajo peso molecular disminuyó la viscosidad mucho más de lo usual. Este indica que puede servir como adelgazante para producir fibras de PET más delgadas y a menor temperatura que la usada comercialmente.
- Las mejores variables de proceso encontradas para la obtención de los pesos moleculares más altos son una temperatura de 140°C, 1% de PBO, 120 min de reacción.

## 6. Bibliografía:

- <sup>i</sup> Polymer Chemistry and Introduction Malcolm P. Stevens 2ª Ed. NY Oxford University Press 1990.
- <sup>ii</sup> Principles of Polymerization George Odian 3ª Ed. USA 1991 John Wiley and Sons, Inc.
- <sup>iii, viii, xix</sup> Polymer Chemistry, Raymond B Seymour, Editorial Marcel Dekker Inc. USA 1992
- <sup>iv</sup> Hoja de datos de seguridad de materiales. Anhídrido maleico. Grupo Idesa Petroquímica.
- <sup>v</sup> Hoja de datos de seguridad de materiales. Anhídrido maleico JT Baker.
- <sup>vi</sup> Petróleos Mexicanos, *Indicadores petroleros México 1994*.
- <sup>vii</sup> Introducción a la química de los polímeros, Raymond Seymour B., Reverte. Barcelona 1995
- <sup>ix</sup> Química Orgánica, Wingrove Alan S., Robert L. Caret, 2ª Ed. Oxford University Press, México 1981.
- <sup>x</sup> Polymers Chemistry and Physics of Modern Materials 2ª Ed. JM G Cowie, Edit. Chapman and Hall, N.Y. 1991.
- <sup>xi</sup> "Enciclopedia del Plástico 2000"; Centro Empresarial del Plástico.
- <sup>xii</sup> Polymer Handbook 3ª Ed. J. Brandrup and E. H. Immergut, John Wiley and Sons a Wiley-Interscience publications Canada 1989.
- <sup>xiii, xxii</sup> Polymer Science and Technology 2ª Ed. Joel R. Fried. Prentice Hall PTR México 2003.
- <sup>xiv</sup> Ciencia de los polímeros, Fred W. Bill Meyer Jr. 2ª Ed. Reverté, S.A. España 1987.
- <sup>xv</sup> Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, W.D. Callister. Reverté, España 1991.
- <sup>xvi, xvii</sup> Ciencia de los polímeros, Fred W. Bill Meyer Jr. 2ª Ed. Reverté, S.A. España 1987.
- <sup>xviii</sup> Colección de espectros de Infrarrojo para ejercicios de interpretación, Prof. Ernestina Cervera Flores, UNAM, Facultad de Química, Julio 2003.
- <sup>xx, xxiv</sup> Polymer Engineering and Science, 1995. Wiley Inter Science Journals "synthesis of poly(maleic anhydride)"
- Synthesis of poly(maleic anhydride) and its conformation in DMF Kim, Won Chae, Lee, Dong Choo. Polymer Engineering and Science. Brookfield Center: October 1995.
- <sup>xxi</sup> Sociedad Chilena de Química 2005, Paicaví 17, Depto. 19. Concepción, Chile.
- <http://www.scielo.cl.php>
- <sup>xxiii</sup> Química Orgánica 6ª Ed., John McMurry. International Thomson Editores, México 2004.