



Saltillo, Coahuila a 26 de marzo de 2014

**Coordinación de Posgrado
Presente**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **FABIOLA LÓPEZ BARAJAS** titulado "Estudio del efecto del procesamiento y la extensión de cadena sobre las propiedades reológicas y mecánicas de PET. Una alternativa al reciclado" el cual fue presentado el día **25 de febrero de 2014**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

**Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente**

**Dr. Mario Gutiérrez Villarreal
Secretario**

**Dr. Saúl Sánchez Valdés
Vocal**

Vo. Bo. de los ASESORES

M.C. Adrian Méndez Prieto

Dr. Francisco J. Rodríguez González

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: FABIOLA LÓPEZ BARAJAS FIRMA 

TITULO: Estudio del efecto del procesamiento y la extensión de cadena sobre las propiedades reológicas y mecánicas de PET. Una alternativa al reciclado

ASESORES: M.C. Adrián Méndez Prieto FIRMA 

Dr. Francisco J. Rodríguez González FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 25 de febrero de 2014



Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

Centro de Investigación en Química Aplicada



TESIS

**Estudio del efecto del procesamiento y la extensión de cadena
sobre las propiedades reológicas y mecánicas de PET.**

Una alternativa al reciclado.

Presentada por:

Q. Fabiola López Barajas

Para obtener el grado de

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores:

MC. Adrián Méndez Prieto

Dr. Francisco J. Rodríguez González

Saltillo, Coah.

Febrero, 2014.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Estudio del efecto del procesamiento y la extensión de cadena sobre
las propiedades reológicas y mecánicas de PET.
Una alternativa al reciclado**

Presentada por:

FABIOLA LÓPEZ BARAJAS

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**M.C. Adrián Méndez Prieto
Dr. Francisco Javier Rodríguez González**

SINODALES



Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Presidente



Dr. Mario Gutiérrez Villarreal
Secretario



Dr. Saúl Sánchez Valdés
Vocal

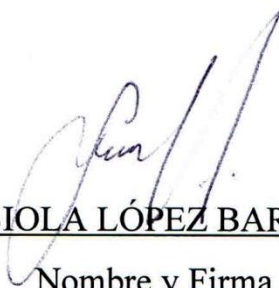
Saltillo, Coahuila

Febrero, 2014

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 25 de febrero de 2014



FABIOLA LÓPEZ BARAJAS

Nombre y Firma

*La vida es mía, pero el corazón es tuyo,
La sonrisa es mía, pero el motivo eres tú.*

Con amor para Sofía Danae y Ricardo

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas aquellas personas que de alguna u otra forma contribuyeron para la realización de este proyecto de tesis.

Agradezco el apoyo económico brindado por el Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (CONACYT) a través del proyecto PC0025. Agradezco al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo de investigación.

A mis asesores, MC. Adrián Méndez Prieto y Dr. Francisco Javier Rodríguez González, por la confianza depositada en mí para llevar a cabo este proyecto de investigación, la orientación y respaldo y libertad otorgada durante el desarrollo del mismo.

Agradezco al comité evaluador formado por el Dr. Eduardo Ramírez Vargas, Dr. Mario Gutiérrez Villarreal y Dr. Saúl Sánchez Valdés, por sus valiosos comentarios y sugerencia para el complemento de esta tesis.

Al Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández y al Dr. Luis Alfonso, Director de CIQA y director de posgrado respectivamente y a la coordinadora de posgrado M.C. Gladys de los Santos Villarreal, por el apoyo recibido.

Un agradecimiento especial al Ing. José López Rivera, por su apoyo en el ensamble y manejo de los equipos correspondientes para la obtención de las muestras desarrolladas en este proyecto, así mismo a la M.C. Ma. Concepción González Cantú, por las facilidades otorgadas para la disposición de reactivos y material de laboratorio.

Adicionalmente quiero agradecer al Ing. Jesús G. Rodríguez Velázquez, por su colaboración en la preparación inicial del material; al Ing. Rodrigo Cedillo García, por su apoyo en la capacitación en técnicas de caracterización colorimétrica; al Ing. Sergio Zertuche Rodríguez por su capacitación en técnicas de caracterización mecánicas y al Téc. J. Francisco Zendejo Rodríguez, por su apoyo en el mantenimiento y limpieza de los equipos empleados.

Para la caracterización térmica, físico-química y físico-mecánica, agradezco a la Lic. Ma. Guadalupe Méndez Padilla, a la M.C. Silvia Torres Rincón, y a la M. C. Aracely Noxpaco Guzmán, respectivamente.

Agradezco a la Lic. Nancy Contreras Espinoza y a la C.P. Imelda Vargas, por su apoyo administrativo. Al personal de la Coordinación de Servicios Bibliotecarios. Especialmente a la Lic. Patricia Siller Flores, Q. José Luis de la Peña Solís y Lic. Juan Uriel Peña Castillo por su apoyo para la búsqueda de información.

A todos mis compañeros y amigos por su apoyo y compañía durante el desarrollo de este proyecto de investigación, muchas gracias.

RESUMEN

El tema central de este proyecto de investigación fue el estudio del efecto del TRM en combinación con el contenido y tipo de extensor de cadena sobre la extensión de cadena de poli(etilén tereftalato) reciclado (R-PET) mediante extrusión reactiva. PET virgen (V-PET) fue extruido en dos ocasiones dentro de un extrusor doble husillo para obtener un R-PET de referencia. El tiempo de residencia (TRM) del V-PET y R-PET dentro del sistema de extrusión (extrusor doble husillo contra-rotatorio, equipado con un sistema de calandrado para película plana horizontal de tres rodillos) se determinó utilizando 0.1 g de un trazador evaluando el efecto de la velocidad de alimentación (40, 60 y 80 g/min) y la velocidad de rotación de los husillos (60 y 90 rpm). La modificación del R-PET se llevó a cabo utilizando hexametilendiisocianato (HMDI) y 4,4-metilenbisfenilisocianato (MDI) como extensores de cadena en concentraciones de 0, 1, 1.5 y 2 %. Los materiales extruidos en los estudios de TRM y extensión de cadena se caracterizaron en términos de peso molecular (\overline{Mn}) por medio de GPC, viscosidad compleja (η^*) utilizando reometría oscilatoria, contenido de grupos carboxílicos (CC) por medio de titulación colorimétrica y propiedades térmicas (DSC) y mecánicas (pruebas de tensión). Del análisis del TRM se encontró que el efecto de la velocidad de alimentación es más significativo que el de la velocidad de rotación de los husillos. Se observó, además, que η^* y \overline{Mn} disminuyen en general a medida que aumenta el TRM, mientras que los valores de CC aumentan. La comparación de los valores de CC medidos experimentalmente con los calculados teóricamente permiten vislumbrar la posible formación de ramificaciones de PET con terminación ácido durante el proceso de extrusión. Por otra parte, la evaluación del efecto del tipo de extensor de cadena permitió decir que ambos extensores de cadena tiene la facultad de reaccionar con las cadenas del R-PET de tal forma que se llevó a cabo exitosamente la extensión de cadena del polímero, ya que se lograron pesos moleculares cercanos e incluso mayores a los del PET virgen, particularmente con el HMDI. Adicionalmente, se observó una mejora en las propiedades mecánicas, con ambos extensores de cadena, específicamente en el % de elongación a la rotura, donde el material cambia de un material frágil (% de elongación de aproximadamente 5) a uno de mayor resistencia, en su mayoría con valores por encima del 100 % de elongación. Otro importante resultado obtenido, es la disminución de CC que presentan los materiales modificados con respecto al R-PET de

referencia, donde se logran disminuciones cercanas al 50 % con ambos extensores de cadena, particularmente a altos tiempos de reacción, por lo que se concluyó que la extensión de cadena del R-PET, se llevó a cabo de forma efectiva.

CONTENIDO

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
II.	ANTECEDENTES.....	3
2.1	Generalidades.....	3
2.1.1	Historia.....	3
2.1.2	Obtención del PET.....	3
2.1.3	Propiedades del PET.....	5
2.1.3.1	Químicas.....	5
2.1.3.2	Físicas.....	5
2.1.3.3	PET semicristalino.....	5
2.1.3.4	PET amorfo.....	5
2.1.4	Aplicaciones.....	6
2.2	Procesamiento del PET.....	6
2.2.1	Extrusión.....	6
2.2.2	Moldeo por inyección.....	6
2.2.3	Moldeo por soplado.....	7
2.3	Mecanismo de degradación del PET durante el procesamiento.....	7
2.4	Reciclado del PET.....	10
2.4.1	Métodos de reciclaje.....	10
2.4.1.1	Re-extrusión.....	11
2.4.1.2	Reciclaje mecánico.....	11
2.4.1.3	Reciclaje químico.....	11
2.4.1.3.1	Metanólisis.....	12
2.4.1.3.2	Hidrólisis.....	13
2.4.1.3.3	Glicólisis.....	14
2.4.1.3.4	Otros métodos de depolimerización.....	15
2.4.1.3.4.1	Aminólisis.....	15
2.4.1.3.4.2	Amonólisis.....	15
2.4.1.4	Recuperación de energía.....	15
2.5	Extensores de cadena.....	16
2.5.1	Reacción química en la extensión de cadena de PET.....	16
2.5.1.1	Reacción con grupos oxazolinas.....	16

2.5.1.2	Reacción con grupos anhídridos.....	17
2.5.1.3	Reacción con grupos epóxidos	18
2.5.1.4	Reacción con grupos diisocianatos.....	18
2.6	Extrusión Reactiva.....	19
2.7	Extensión de cadena de PET mediante extrusión reactiva	21
III.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	23
3.1	Hipótesis.....	23
3.2	Objetivos	23
3.2.1	Objetivo General.....	23
3.2.2	Objetivos específicos.....	23
IV.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	24
4.1	Materiales	24
4.1.1	V-PET	24
4.1.2	Degradación controlada del V-PET.....	24
4.1.3	Extensores de Cadena.....	24
4.2	Metodología	26
4.2.1	Características generales.....	26
4.2.2	Pruebas preliminares. <i>Efecto del tipo y contenido de extensor de cadena</i>	27
4.2.3	Determinación del tiempo de residencia medio (TRM) del V- PET y R- PET	27
4.2.4	Extensión de cadena de R-PET con MDI y HMDI mediante extrusión reactiva	28
4.3	Técnicas de Caracterización	29
4.3.1	Análisis del Tiempo de Residencia	30
4.3.2	Análisis de las propiedades generales del V-PET, R-PET y R-PET modificado.....	31
4.3.2.1	Caracterización reológica	31
4.3.2.2	Caracterización Físico-Química	31
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
5.1	Degradación controlada del V-PET.	33
5.2	Pruebas preliminares: <i>efecto del tipo y contenido de extensores de cadena</i>	36
5.2.1	Extensores de cadena bifuncionales	37
5.2.2	Extensores de cadena polifuncionales	38
5.3	Determinación del TRM del V-PET y R-PET.....	39

5.4	Efecto del TRM sobre las propiedades V-PET y R-PET	41
5.5	Extensión de cadena del R-PET con MDI y HMDI mediante extrusión reactiva.....	50
VI.	CONCLUSIONES	61
VII.	TRABAJO A FUTURO	63
VIII.	REFERENCIAS.....	64
	ANEXOS.....	69
	ÍNDICE DE FIGURAS.....	70
	ÍNDICE DE TABLAS.....	72

I. INTRODUCCIÓN

La gran variedad de aplicación de los plásticos en la industria y recientemente en el hogar, ha ocasionado un serio problema en generación de residuos. Un buen programa de reciclado no solo minimizaría el problema medioambiental, sino que también reduciría el costo de los materiales, sin embargo el reciclado de plásticos, actualmente se encuentra en la etapa de desarrollo.

Uno de los materiales que ha recibido particular atención en términos de reciclado post-consumo es el PET, debido al gran volumen de residuos generados a nivel mundial como consecuencia de su amplio uso en la fabricación de películas para empaque, fibras y principalmente en la producción de botellas. Además del problema medioambiental, las excelentes propiedades del PET tales como, resistencia a la rotura y bajo peso, comparado con las botellas de vidrio del mismo volumen, transparencia y buenas propiedades de barrera al bióxido de carbono (CO_2), humedad y oxígeno (O_2), y tomando en cuenta los beneficios económicos, han hecho que el PET sea un material viable para reciclar (Reis 2011).

Existen varios métodos utilizados para reciclar PET entre los que destaca el reciclaje químico y mecánico. En el primero se lleva a cabo la depolimerización del PET, logrando obtener productos como oligómeros o incluso los monómeros que posteriormente se utilizan como materia prima para la síntesis de poliésteres saturados e insaturados, poliuretanos, y aditivos (Paszun 1997). El reciclaje mecánico consiste en la recolección del material, seguida de la granulación para una posterior reincorporación a los procesos de producción. Sin embargo, las propiedades mecánicas del PET reciclado son muy inferiores a las obtenidas en el PET virgen, debido al rompimiento de cadena que sufre el PET durante el reprocesado. Una forma de contrarrestar los efectos del reproceso, se logra modificando el material durante el fundido, adicionando un extensor de cadena cuya función es unir dos o más moléculas adyacentes para lograr incrementar el peso molecular del polímero (Nicoletta 1993; Bikiaris 1996; Haralabakopoulos 1999; Torres 2001; Awaja F 2005; Raffa 2012; Achillias 2004).

En este trabajo se estudia la extensión de cadena del PET reciclado mediante extrusión reactiva llevada a cabo bajo diferentes condiciones de procesamiento en combinación con distinto tipo y contenido de extensor de cadena.

II. ANTECEDENTES

2.1 Generalidades

2.1.1 Historia.

El poli(etilén tereftalato) (PET), fue patentado como un polímero en forma de fibra por los científicos británicos John Rex Whinfield y James Tennant Dickson en 1941, pero no fue hasta 1946, cuando comenzó a utilizarse en la industria textil. Años después, en 1952, se descubrió el PET grado película, ampliándose las áreas de procesado, por lo que comenzó a utilizarse para envasar alimentos. Sin embargo, la aplicación que le significó su principal mercado fue la fabricación de envases rígidos en 1976, y un año después aparecen en el mercado los primeros envases de PET. Desde el inicio y hasta nuestros días el envase de PET ha generado una revolución en el mercado y se ha convertido en el más utilizado para distribuir productos como bebidas refrescantes, aguas minerales, aceites comestibles, detergentes, etc. (Reis 2011).

En la actualidad la industria global del PET ha alcanzado una etapa de madurez, sin embargo, aún presenta buen nivel de crecimiento tomando en cuenta tanto el desarrollo tecnológico, el producto a envasar, el diseño del envase así como de las condiciones del mercado (temperatura, humedad, almacenamiento, etc.) lo que permite optimizar la fabricación del envase.

2.1.2 Obtención del PET

El PET, cuya unidad repetitiva se muestra en la **Figura 2.1**, es un polímero semicristalino perteneciente a la familia de los poliésteres, es obtenido comercialmente por dos métodos (**Figura 2.2**). En ambos se lleva a cabo la policondensación de bis-hidroxilo tereftalato de etileno (BHET), pero difieren en la materia prima utilizada.

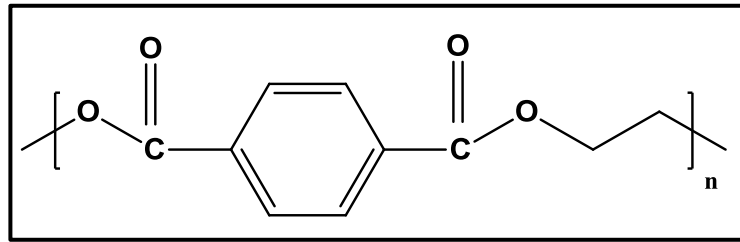


Figura 2. 1. Unidad repetitiva del PET.

El primer método parte del compuesto dimetil tereftalato (DTM), y mediante una reacción de trans-esterificación con etilenglicol (EG) se genera el BHET. Este proceso es catalizado a través de una variedad de metales como: acetatos de calcio, magnesio, zinc, cadmio, plomo o cobalto, al final el metanol producido es destilado para desplazar el equilibrio hacia el producto. El segundo método es el más reciente y genera el BHET a partir de la esterificación del ácido tereftálico (TPA) con EG. En la policondensación del BHET se utilizan generalmente catalizadores de antimonio, el más común es el trióxido de antimonio (Sb_2O_3) (Herbert 1980; Shannon 2002).

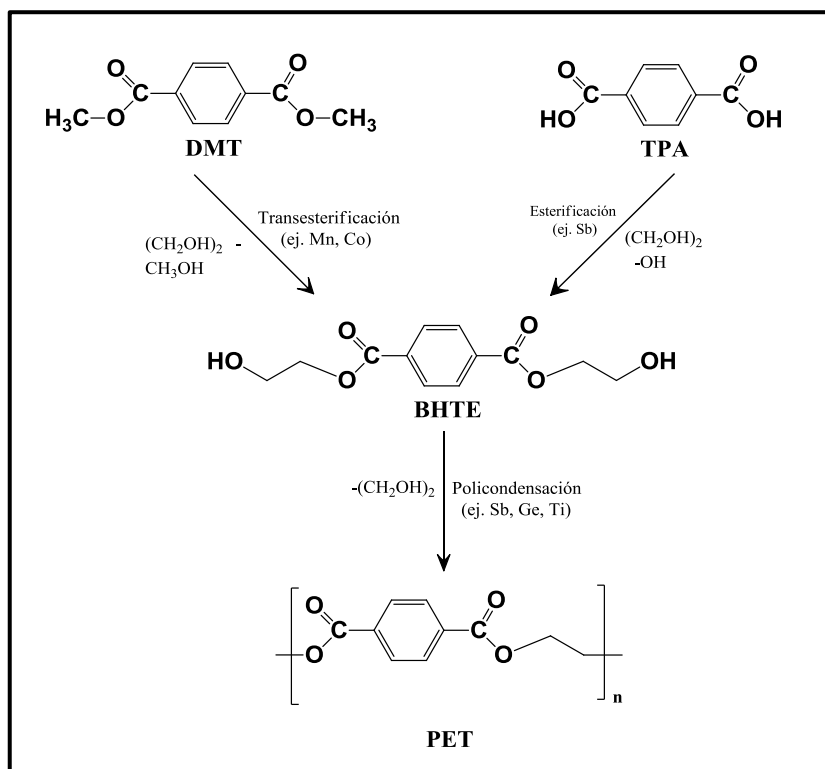


Figura 2. 2. Obtención industrial del PET.

2.1.3 Propiedades del PET

2.1.3.1 Químicas

El PET es relativamente resistente a los ácidos minerales diluidos, sales que no sean alcalinas y a muchos compuestos orgánicos comunes. Sin embargo, es atacado por agentes oxidantes y particularmente, por álcalis en agua, que lo afectan superficialmente. Debido a que casi no absorbe agua a temperatura ambiente, no se hidroliza, pero a temperaturas altas ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) se degrada rápidamente provocando el rompimiento de cadena por hidrólisis.

2.1.3.2 Físicas

Cuando las partículas están orientadas (como es el caso en el moldeo por soplado), el PET tiene una alta resistencia a la tensión y tiene la capacidad de soportar las presiones generadas normalmente por las bebidas carbonatadas no alcohólicas (345-415 kN/m^2). Su propiedad de barrera a gases como CO_2 es mejor que la de otros materiales plásticos (PVC, policarbonatos y poliolefinas), además presenta aceptable barrera al vapor de agua y al O_2 .

2.1.3.3 PET semicristalino

Es un termoplástico blanco opaco, posee resistencia mecánica media, pero elevada rigidez y dureza, baja resistencia al impacto y gran resistencia a la abrasión. Presenta un aislamiento eléctrico medio, no es apto para aislante en alta frecuencia. Tiene buena resistencia a la fisura por tensión y a la intemperie y presenta elevada impermeabilidad a gases, vapor de agua y aromas.

2.1.3.4 PET amorfo

Es un termoplástico transparente, presenta menor rigidez y dureza que el PET semicristalino pero su resistencia al impacto es mayor. Es resistente a hidrocarburos y presenta buenas propiedades de barrera a los gases.

2.1.4 Aplicaciones

El principal uso del PET radica en botellas para bebidas carbonatadas, además de utilizarse también en envases para alimentos, cosméticos, medicamentos, detergentes líquidos, aceites y licores. Adicionalmente, se emplea en la industria textil, para confeccionar gran variedad de telas y prendas de vestir, otras aplicaciones consisten en películas transparentes, laminados, bandejas para microondas, películas radiográficas y cintas de audio y video (Karayannidis 2000).

2.2 Procesamiento del PET

El PET virgen se produce en base a las propiedades que requiere alguna aplicación específica y puede ser procesado de diversas formas, que dependen también de los requerimientos del producto final. Los principales procesos del PET son la extrusión, moldeo por inyección y moldeo por soplado (Awaja 2005).

2.2.1 Extrusión

La extrusión es el proceso más simple y antiguo utilizado para el PET, es básicamente un proceso por el cual el PET fundido se hace extrudir a través de un dado, cuya forma predeterminada será la adquirida por el objeto final. El procesamiento por extrusión del PET se usa normalmente para producir objetos largos, como láminas, películas, tubería y monofilamentos (Olabisi 1997; Crawford 1998)

2.2.2 Moldeo por inyección

El moldeo por inyección es un proceso repetitivo en el cual el material fundido es suministrado, a través de una o varias cavidades, dentro de un molde, donde se mantiene bajo presión hasta que se solidifica para ser removido del molde (Rosato 2000). El PET moldeado por inyección, presenta bajas propiedades mecánicas debido a que la cristalización se ve limitada durante el enfriamiento de la pieza moldeada, esto se atribuye a la alta temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero. Con el objetivo de promover la cristalización del PET, muchos investigadores y compañías han adicionado agentes nucleantes además de incrementar la temperatura del molde por encima de 140 °C. Algunos ejemplos de agentes nucleantes son 1,5-pentanediol y 1,8-octanediol.

2.2.3 Moldeo por soplado

El proceso de moldeo por soplado comienza con la inyección de PET dentro de un molde frío para producir una preforma amorfa. La preforma es transferida a un molde de soplado donde mediante aire es soplada y estirada hasta la obtención de la botella.

2.3 Mecanismo de degradación del PET durante el procesamiento.

Durante la manufactura o procesamiento del PET, ocurren dos mecanismos de degradación, conocidos como escisión hidrolítica y escisión térmica. Ambos son inherentes al procesamiento e inducen el rompimiento de cadena del polímero. Lo anterior provoca que la viscosidad y las propiedades mecánicas se vean disminuidas (Paci 1998).

El rompimiento de cadena por hidrólisis (**Figura 2.3**) ocurre cuando el PET es procesado en condiciones de humedad, obteniendo como resultado cadenas de bajo peso molecular, con la formación de un grupo carboxilo (COOH) en un extremo de la cadena y un hidroxilo (OH) en el otro extremo (Edge 1991). El mecanismo de hidrólisis no se ha comprendido totalmente, sin embargo se asume que el agua se difunde en las regiones amorfas del polímero donde se lleva a cabo la reacción entre las moléculas de agua y el enlace éster del PET. La velocidad de la reacción dependerá de la morfología y del grado de cristalinidad, del polímero además de la humedad relativa y temperatura de proceso (Sammon 2000). Sin embargo, la velocidad se incrementa si el proceso se lleva a cabo en condiciones ácidas o básicas (Allen 1994). En otras investigaciones, establecen que la velocidad de la hidrólisis del PET depende del contenido inicial de grupos carboxílicos finales, ya que éstos incrementan el carácter hidrófilo del polímero, permitiendo la presencia de una mayor cantidad de agua en el sistema, generándole un carácter auto-catalítico a la reacción.

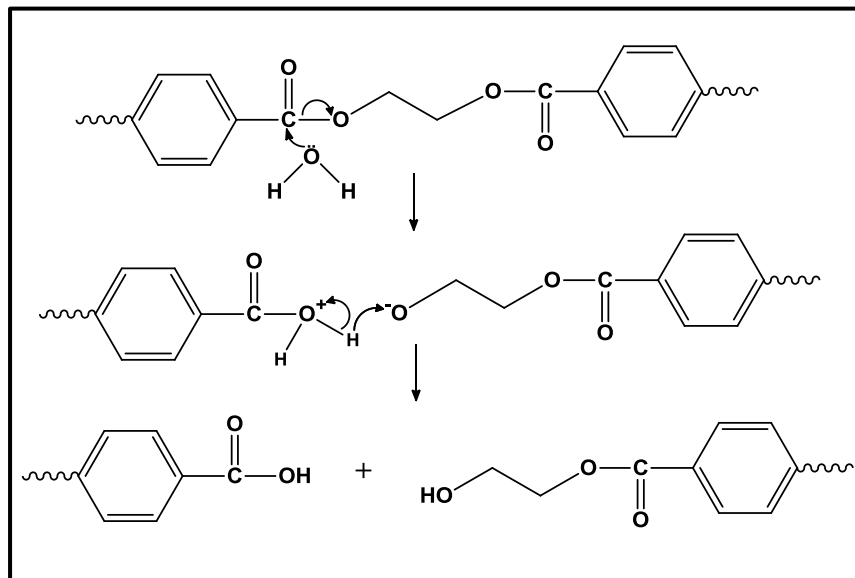


Figura 2. 3. Escisión de cadena por hidrólisis.

En el caso de la degradación térmica, el mecanismo que ha sido considerado por varios autores (Edge 1991; Karayannidis 2000; Assadi 2004) es el propuesto por Buxbaum y Zimmermann (Buxbaum 1968; Zimmermann 1984). En éste se establece que en la degradación térmica del PET se lleva a cabo una transferencia de hidrógeno (β -CH) o re-arreglo del grupo éster, obteniendo como resultado cadenas cortas en cuyos extremos se forma un grupo vinílico y un grupo carboxílico (**Figura 2.4**).

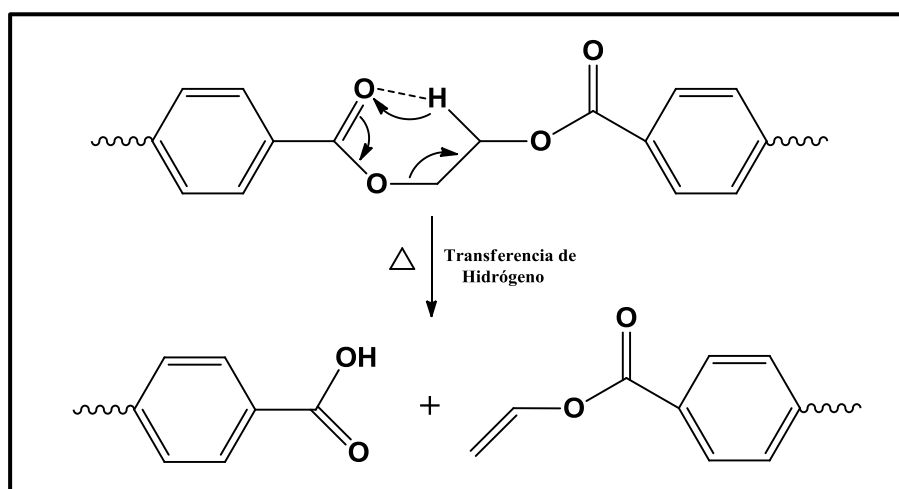


Figura 2. 4. Escisión térmica mediante transferencia de hidrógeno o re-arreglo del grupo éster.

Sin embargo, en estos estudios, no toma en cuenta el hecho de que durante el procesamiento del PET existe la formación de oligómeros cíclicos, resultantes de las reacciones de degradación. Los primeros reportes de la presencia de oligómeros cíclicos en el PET alrededor de la temperatura de fusión se hicieron en 1954 (Ross 1954) y desde entonces se ha estudiado el mecanismo de formación de ciclos en el PET fundido (Goodman 1960; Peebles 1969; Ha 1979). De tal forma que se ha establecido que la ciclación del PET ocurre a través de una reacción de alcoholisis intramolecular, la cual implica el ataque del grupo hidroxilo final a uno de los grupos éster localizado al interior de la cadena (**Figura 2.5**). Giorgio M. y col. (Mountaudo 1993) establecen en sus estudio, que durante la degradación térmica del PET ocurren ambos procesos (transferencia de hidrógeno y formación de oligómeros cíclicos) sin embargo ellos concluyen que la formación de oligómeros cíclicos es el primer proceso de degradación que ocurre en el PET a altas temperaturas y que la transferencia de hidrogeno se presenta como un proceso secundario (**Figura 2.5**).

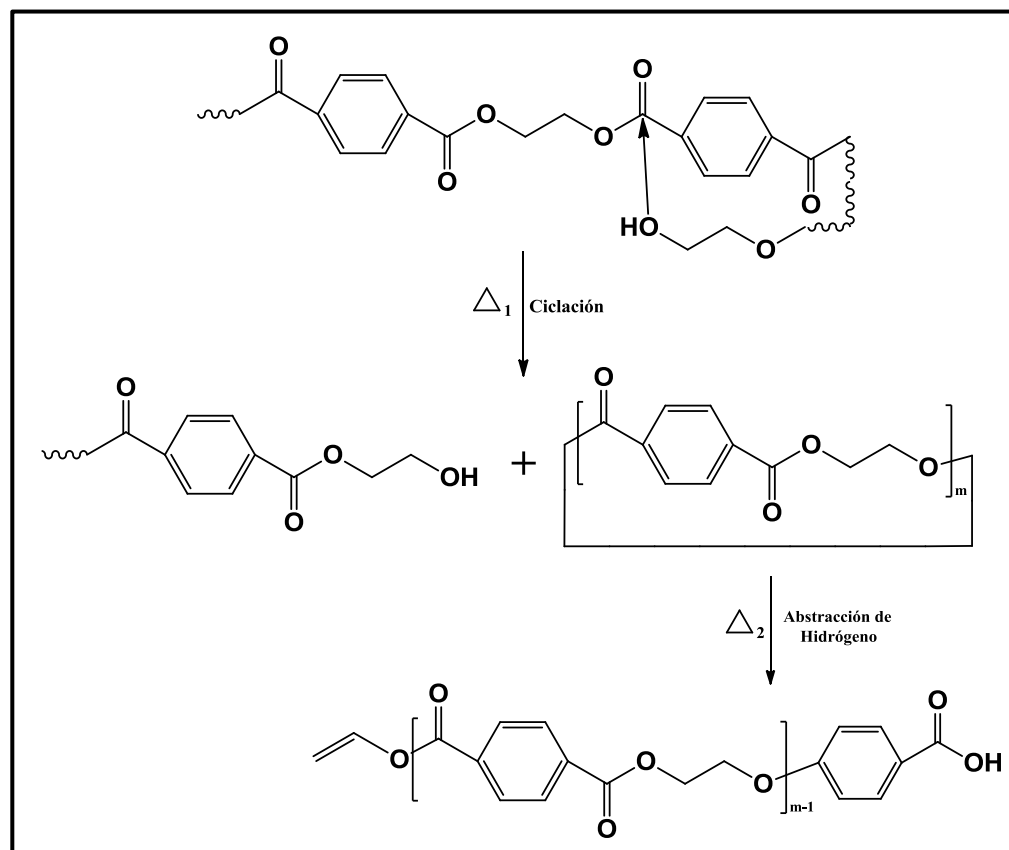


Figura 2. 5. Escisión térmica mediante la formación de oligómeros cíclicos.

2.4 Reciclado del PET

La producción de botellas de PET ha experimentado un rápido crecimiento desde 1970 cuando surge el proceso de moldeo por soplado, como consecuencia, la generación de residuo de PET también ha ido en incremento. La gran cantidad de residuos de PET y su alta resistencia a los agentes atmosféricos y biológicos hacen que el PET se vea como un material nocivo para el medio ambiente, por tal motivo, y considerando los beneficios económicos así como sus características físicas, químicas y mecánicas, hacen del PET un material interesante de reciclar, además, se han desarrollado diversas aplicaciones para el producto reciclado, tales como elaboración de fibra para su uso en alfombras, cuerdas, relleno térmico o confección de ropa, fabricación de partes para automóviles, elaboración de películas, envases para productos no alimenticios, láminas, fleje, etc. (Paszun 1997; Kiliņç 2005).

2.4.1 Métodos de reciclaje

El reciclado de los residuos de PET y de otros materiales poliméricos se lleva a cabo por varios métodos en los que se incluye, la re-extrusión (reciclado primario), reciclado mecánico o secundario, reciclado químico o terciario y recuperación de energía (reciclado cuaternario) (Goje 2005; Kiliņç 2005; Navarro 2008; Shena 2010; Viana 2011; Achillias 2004) (**Figura 2.6**).

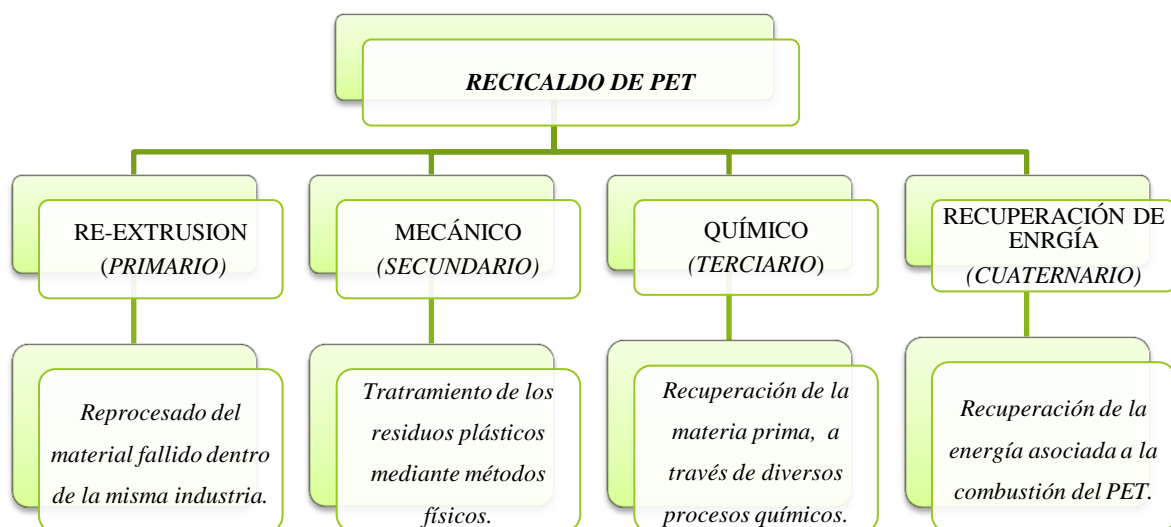


Figura 2. 6. Clasificación de las formas de reciclado del PET.

2.4.1.1 Re-extrusión

La re-extrusión o reciclaje primario, se refiere al reproceso del producto fallido dentro de la misma industria que lo produce. Este proceso es simple y de bajo costo, sin embargo solo asegura el reprocesado del material que no ha sido comercializado, por lo que se considera un volumen pequeño comparado al residuo del material comercializado.

2.4.1.2 Reciclaje mecánico

El reciclaje mecánico (**Figura 2.7**) se basa en el tratamiento de los residuos plásticos mediante métodos físicos, inicia con la recolección del material seguido de un proceso de separación, lavado y triturado, las escamas resultantes pueden ser utilizadas directamente en los procesos de inyección o extrusión, o pueden ser peletizadas para un posterior proceso de moldeo. La principal desventaja en este tipo de reciclado es la disminución del peso molecular del polímero, lo que conduce a obtener productos con bajas propiedades mecánicas.

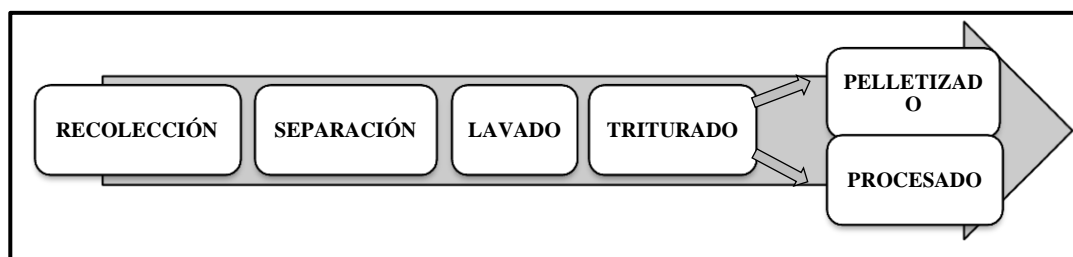


Figura 2. 7. Proceso del reciclaje mecánico del PET.

2.4.1.3 Reciclaje químico

En el reciclaje químico (**Figura 2.8**) se lleva cabo la depolimerización total o parcial del PET, obteniendo monómeros y oligómeros respectivamente. Los procesos comerciales que actualmente se utilizan para la depolimerización del PET son metanólisis, hidrólisis y glicólisis sin embargo, también existen otros métodos en los que se incluye la aminólisis y amonolisis.

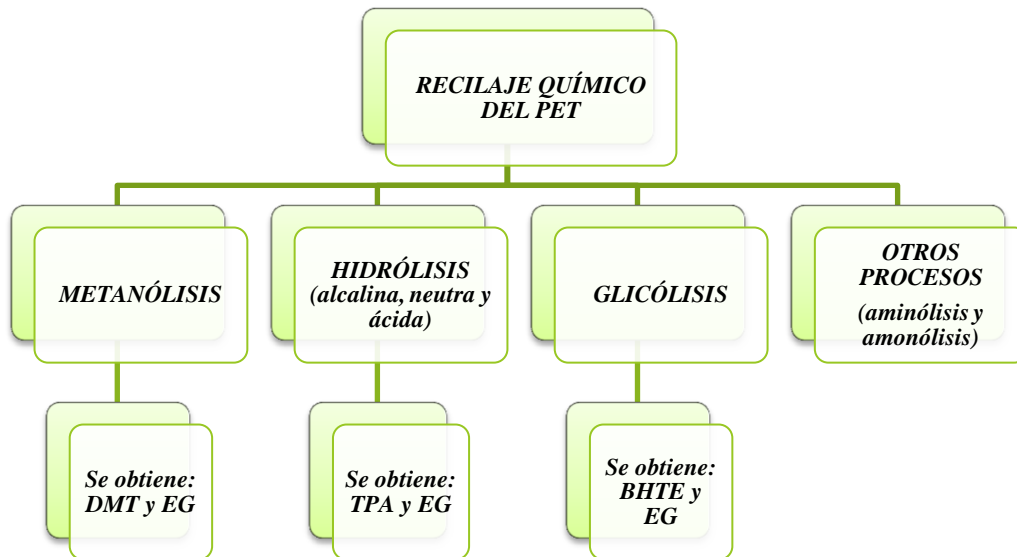


Figura 2. 8. Clasificación del reciclaje químico del PET.

2.4.1.3.1 Metanólisis

En la metanólisis (**Figura 2.9**), el PET es depolimerizado a DMT y EG utilizando altas cantidades de metanol, presiones de 2-4 MPa y temperaturas de 180-280 °C, subsecuentemente la reacción es enfriada y el DMT se recupera vía precipitación, centrifugación y cristalización. Posteriormente se utiliza para producir nuevamente PET. Una de las ventajas de este método es que puede ser instalado directamente en la línea de producción, ya que el DMT obtenido por metanólisis es de calidad idéntica a la del DMT virgen. Sin embargo, la principal desventaja radica en la actual tendencia de producir PET a partir de TPA en lugar de DMT, por lo que convertir DMT a TPA añade un costo considerable en el proceso de metanólisis.

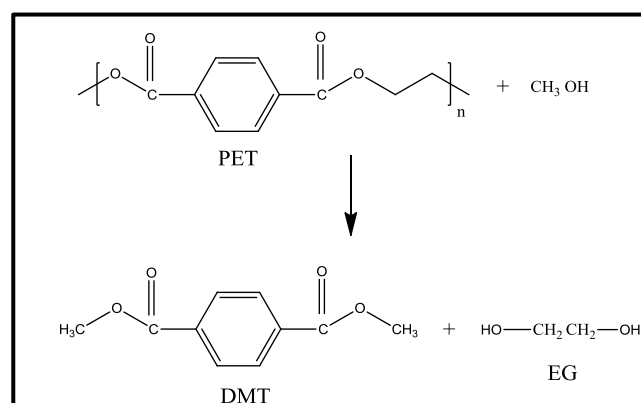


Figura 2. 9. Metanólisis del PET

2.4.1.3.2 Hidrólisis

En la depolimerización del PET por hidrólisis se produce TPA y EG para su posterior uso en la producción de polímero virgen. Hasta ahora este método no ha sido ampliamente utilizado para producir PET grado alimenticio, debido a lo costoso que resulta la purificación del TPA reciclado. La hidrólisis del PET reciclado se puede llevar a cabo en ambiente ácido, alcalino y neutro.

Hidrólisis ácida: frecuentemente se realiza con ácido sulfúrico concentrado (**Figura 2.10**). Puztaszeri en 1982 propuso utilizar H_2SO_4 a concentraciones mayores a 14.5 M, para evitar las altas presiones y temperaturas durante la reacción, sin embargo el proceso genera altos costos, como consecuencia de las grandes cantidades de ácido sulfúrico utilizadas ya que hacen que la purificación del EG también se haga más costosa. Yoshioka y col. en 2001 (Yoshioka 2001) utilizar una solución diluida de H_2SO_4 (<10 M) además de una forma de recuperar del ácido utilizado, sin embargo la reacción requiere de tiempos prolongados (5 h) además de altas temperaturas (150 °C). Anteriormente en 1998, los autores describen un proceso para obtener TPA y EG a partir de botellas PET, usando ácido nítrico (7-13 M) a temperaturas de 70-100 °C por 72 h, en este proceso, realizan simultáneamente la oxidación del EG para generar ácido oxálico, de esta forma le dan un valor agregado al producto obtenido de la depolimerización.

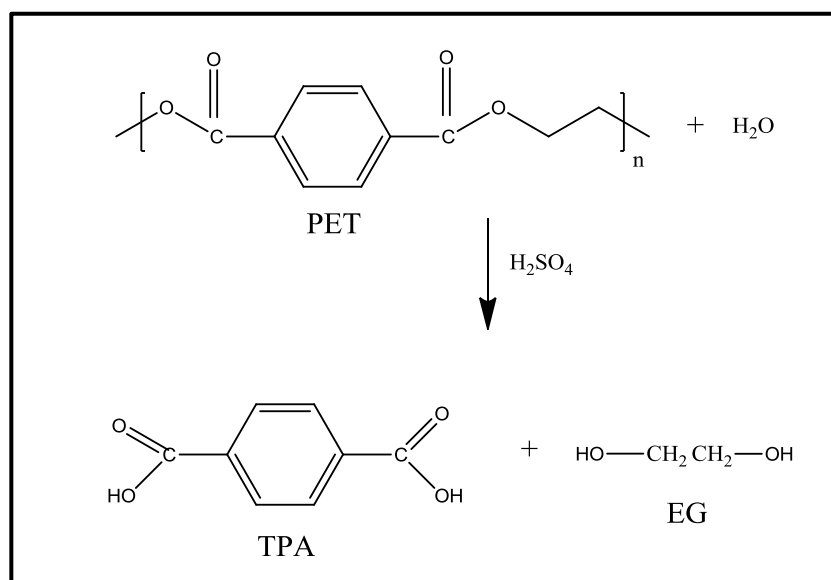


Figura 2. 10. Hidrólisis ácida del PET.

Hidrólisis alcalina: usualmente se lleva a cabo con soluciones de NaOH o KOH a concentraciones del 4 al 20 %. Los productos de reacción son EG y la sal disodio-tereftalato (TPA- Na_2). Esta mezcla se calienta por encima de 340 °C para evaporar el EG y recuperarlo por destilación. El TPA puro se obtiene al neutralizar la mezcla con un ácido fuerte como el H_2SO_4 .

Hidrolisis neutra: normalmente el proceso se lleva a cabo con exceso de agua a altas presiones (1-4 MPa) y temperaturas (200-300 °C). Los productos obtenidos son TPA y EG de alta pureza. En la hidrolisis neutra, a diferencia de la ácida y alcalina, no se necesita de la purificación de los productos de reacción, además se considera amigable con el medio ambiente ya que se lleva a cabo utilizando agua o vapor de agua.

2.4.1.3.3 Glicólisis

En la glicólisis de PET (**Figura 2.11**) se obtiene el oligómero BHET, el proceso se lleva a cabo normalmente con exceso de EG, a temperaturas entre 180 y 250 °C durante un periodo de 0.5–8 h. La cinética del proceso de glicólisis del PET ha sido ampliamente estudiada por Bisio y Xanthos en 1994 y por Brandrup y col. en 1996. La principal ventaja de este método es que puede integrarse fácilmente a la planta de producción del PET y el BHTE recuperado puede mezclarse directamente con el BHTE nuevo.

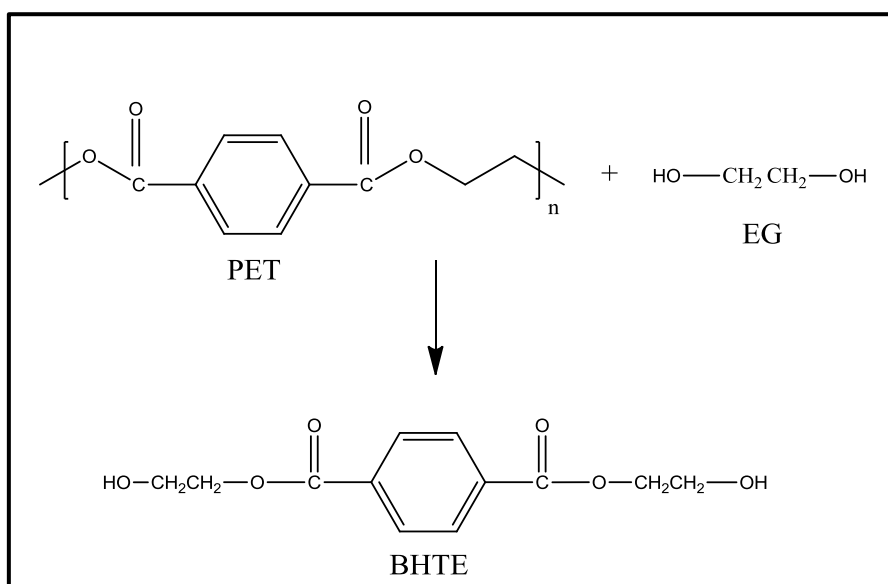


Figura 2. 11. Glicólisis del PET.

A través de los años, la glicólisis se ha convertido en el proceso más viable técnica y económicamente en el reciclaje químico, debido a que puede ser operado de modo batch o continuo, a pequeña o gran escala y a condiciones de menor presión y temperatura que las necesarias para llevar a cabo la metanólisis e hidrólisis además, debido a las condiciones ácidas o básicas de la hidrólisis, ésta puede generar problemas ambientales.

2.4.1.3.4 Otros métodos de depolimerización

2.4.1.3.4.1 Aminólisis

En el caso de reciclaje químico por aminólisis, el PET se hace reaccionar con diferentes aminas en solución acuosa (metilamina, etilamina y etanolamina) para obtener las correspondientes diamidas de TPA y EG. Este proceso no se utiliza comercialmente, sin embargo se sabe que la aminólisis parcial mejora las propiedades de las fibras de PET.

2.4.1.3.4.2 Amonólisis

En la amonólisis se produce tereftaldiamida, al hacer reaccionar el PET con amoniaco anhidro. La reacción se realiza a temperatura 120-180 °C y 2 MPa por un tiempo de 1-7 h. Finalmente la amida se purifica y se obtienen rendimientos del 90 % con pureza de hasta el 99 %.

2.4.1.4 Recuperación de energía

Finalmente en el reciclaje cuaternario es una variante de la incineración, en la que la energía asociada al proceso de combustión se recupera debido a que el PET, al estar compuesto únicamente por C, H y O, puede utilizarse eficazmente como sustituto de los combustibles fósiles en la producción de energía. Con este proceso se resuelven dos problemas importantes: la eliminación de residuos y la reducción del consumo de recursos no renovables. La combustión del PET no genera óxidos de azufre como lo hacen los recursos fósiles, sin embargo, los aditivos incorporados al plástico como los plastificantes y metales pesados suelen tener cierto grado de toxicidad (Al-Salem 2010; Achillias 2004).

2.5 Extensores de cadena

Los extensores de cadena son compuestos químicos que contienen al menos dos grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos finales del polímero, formando un nuevo enlace covalente. Por lo anterior, se puede decir que la función de un extensor de cadena es salvar dos o más cadenas poliméricas adyacentes, lo que conlleva a un aumento efectivo del peso molecular. Dependiendo de la naturaleza, reactividad y número de grupos funcionales presentes en la molécula del extensor de cadena, se pueden obtener diferentes estructuras químicas entre las cadenas de PET así como distintas arquitecturas macromoleculares, lo que conduce a finalmente tener materiales con propiedades diferentes (Raffa 2012).

En el caso del PET, los investigadores Inata y Matsumura en diversas investigaciones (Inata 1985; Inata 1986; Inata 1987) estudiaron extensivamente la reacción del PET virgen con diversos extensores de cadena, con el objetivo de incrementar la viscosidad (η) del polímero. Sus estudios se concentraron en evaluar la efectividad de los extensores de cadena. Ellos concluyeron que se tiene mayor efectividad con aquellos compuestos difuncionales o polifuncionales cuya reacción es de tipo adición, ya que presentan alta velocidad de reacción y no generan subproductos. Algunos de los compuestos de tipo adición considerados efectivos extensores de cadena para el PET lineal son: bis-2-oxazolina, bis-5,6-dihidro-4*h*-1,3-oxazina y diepóxidos (Inata 1985; Haralabakopoulos 1999)

2.5.1 Reacción química en la extensión de cadena de PET

2.5.1.1 Reacción con grupos oxazolininas

Los extensores de cadena cuyos grupos funcionales son bis-oxazolininas reaccionan rápidamente con el grupo carboxilo del PET, logrando una efectiva extensión lineal del polímero, en esta reacción se genera la formación de un segmento estable de bis-amida entre las cadenas del PET (**Figura 2.12**).

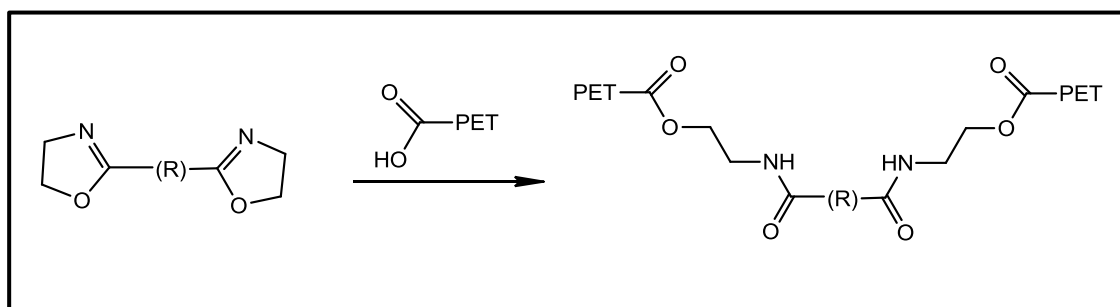


Figura 2. 12. Reacción de extensión de cadena de PET con grupos bis-oxazolina.

2.5.1.2 Reacción con grupos anhídridos

El dianhídrido piromelítico (PMDA) (**Figura 2.13**), se ha reportado como un eficiente extensor de cadena tetrafuncional para el PET. Las reacciones de *trans*-esterificación y transferencia de glicol son las que resultan de la reacción directa de los grupos hidroxilo del PET y los grupos anhídrido del PMDA.

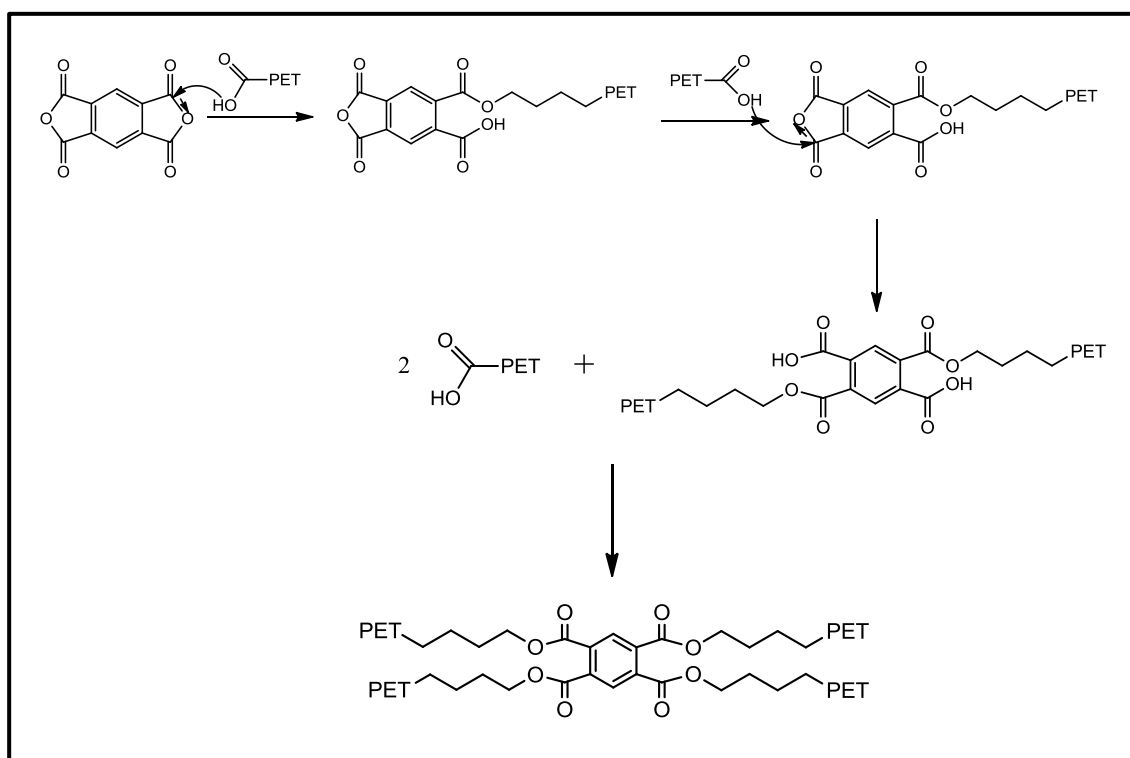


Figura 2. 13. Reacción entre el PET y grupos anhídridos.

2.5.1.3 Reacción con grupos epóxidos

La efectividad de los grupos diepóxidos como extensores de cadena también ha sido investigada. Reaccionan preferentemente con los grupos carboxilos del PET (**Figura 2.14a**) pero también lo hace con los grupos hidroxilos (**Figura 2.14b**), en ambos casos se genera la formación de esteres y un grupo hidroxilo secundario, el cual eventualmente, puede tomar parte en una reacción de trans-esterificación con otra cadena de PET (**Figura 2.14c**), de tal forma que se tiene tanto la ramificación como el rompimiento de cadena del polímero (Torres 2001; Raffa 2012).

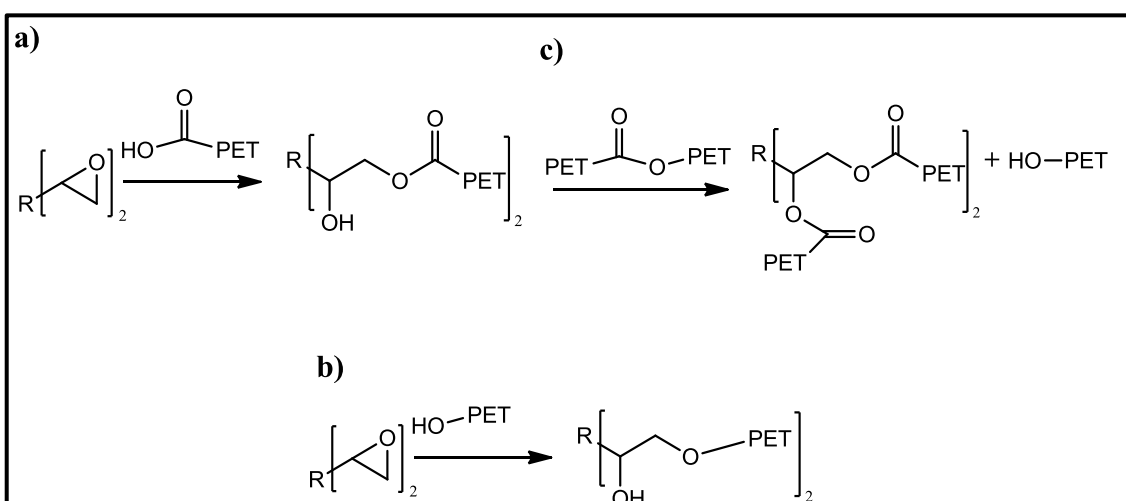


Figura 2. 14. Reacción de extensión de cadena de PET con grupos epóxidos. **a)** Reacción con grupos carboxílicos, **b)** reacción con grupos hidroxilos y **c)** reacción secundaria de trans-esterificación.

2.5.1.4 Reacción con grupos diisocianatos

Por otro lado los grupos diisocianatos tienen la capacidad de reaccionar con ambos grupos finales de la cadena de PET. La reacción con el grupo hidroxilo es rápida y produce la formación estable de grupos uretano (**Figura 2.15a**) mientras que la reacción de la terminación carboxilo, permite la formación inestable de O-acilcarbamatos (**Figura 2.15b**) que eventualmente se descomponen a amidas con la pérdida de CO₂ (Torres 2001; Raffa 2012).

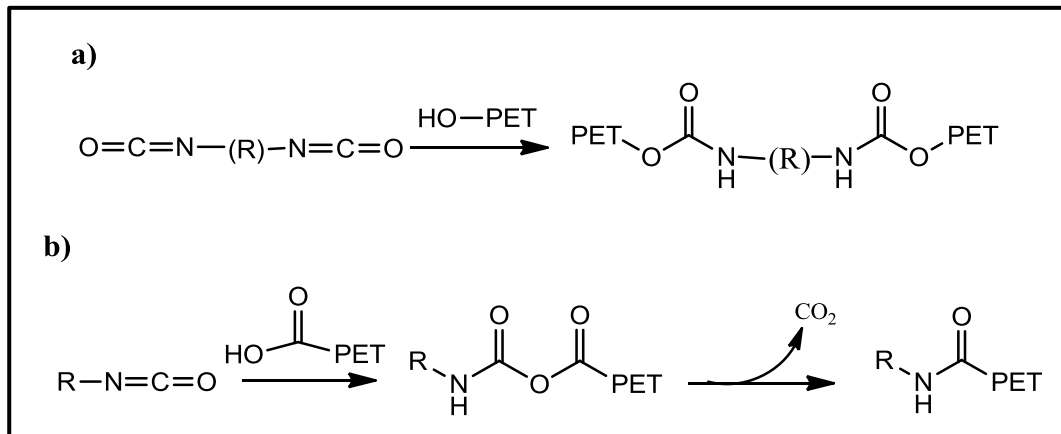


Figura 2. 15. Reacción de extensión de cadena de PET con grupos diisocyanatos, **a)** reacción con grupos hidroxilo y **b)** reacción con grupos carboxílicos.

2.6 Extrusión Reactiva

La extrusión reactiva también denominada procesamiento reactivo o mezclado reactivo, describe un proceso especial dentro de la tecnología de la extrusión, en el que se lleva a cabo la reacción química de los materiales durante el proceso de extrusión continua del polímero. La extrusión reactiva se presenta como un medio eficiente para polimerizar monómero continuamente, así como para modificar químicamente los polímeros existentes, y se define como una especialidad de la tecnología que combina dos operaciones típicas: las reacciones químicas para la formación o modificación de polímeros y su procesamiento simultáneo para la formación de un producto terminado.

Los tipos de reacciones químicas que pueden realizarse por extrusión reactiva se dividen en seis categorías que se describen en la **Tabla 2.1** (Xanthos 1992).

Tabla 2. 1. Tipos de Reacciones Químicas realizadas por Extrusión Reactiva.

Tipo	Descripción
Polimerización en masa	Preparación de polímero de alto peso molecular, el cual se puede obtener partiendo de un monómero, de un prepolímero (polímero previo) de bajo peso molecular, de una mezcla de monómeros o mezclando monómero y prepolímero.

Continúa

Reacción de injerto	Formación de polímero injertado o copolímero a partir de la reacción de polímero con monómero.
Formación de copolímeros	Reacción de dos o más polímeros para formar copolímeros en bloque, injertados o al azar, ya sea a través de enlaces iónicos o covalentes
Reacciones de entrecruzamiento	Reacción de un polímero con grupo funcional o agente de ramificación para incrementar el peso molecular por extensión de cadena o ramificaciones; reacción de polímero con agente de condensación para incrementar el peso molecular por extensión de cadena; reacción de polímero con agente entrecruzante para incrementar la viscosidad en el fundido por entrecruzamiento.
Degradación controlada	Control de la degradación del peso molecular de polímeros de alto peso molecular (reología controlada) o control de la degradación de monómero.
Funcionalización/modificación del grupo funcional	Introducción de grupos funcionales dentro de la cadena principal, grupos finales o cadenas laterales, o modificación de los grupos funcionales existentes.

Esta tecnología de extrusión reactiva dispone de un fuerte potencial de sustitución de las tecnologías tradicionales utilizadas en la química, ya que la facilidad con que se ponen en contacto los reactivos permite disminuir las cantidades de los mismos, de los catalizadores y de los disolventes utilizados; se tiene una producción en continuo (homogeneidad de producción) y un control de la cinética de la reacción por lo que se mejora el rendimiento, además el confinamiento de la reacción permite proteger mejor a las personas y el medio ambiente, principalmente con relación a los mezcladores o reactores discontinuos, los cuales presentan el inconveniente de utilizar simultáneamente importantes cantidades de material.

2.7 Extensión de cadena de PET mediante extrusión reactiva

La reducción del tamaño de la cadena de PET causada por la degradación durante el reprocesado, pueden ser compensadas con el uso de extensores de cadena (Torres 2001). La extensión de cadena mediante extrusión reactiva, que permite aumentar el peso molecular o la viscosidad del PET reciclado ha sido un cambio atractivo para muchos estudios por varias razones: es menos costoso que la polimerización en estado sólido (SSP) y además es sencillo implementarla dentro de un proceso de extrusión existente (Awaja F 2005).

En la literatura existen varios trabajos en los que se ha realizado la extensión de cadena de R-PET por medio de extrusión reactiva, algunos de ellos se muestran en la **Tabla 2.2** en la cual se indica tanto el tipo de extensor de cadena como las condiciones del proceso.

Tabla 2. 2. Condiciones de proceso utilizadas en la extensión de cadena de R-PET.

Referencia	Sistema de Proceso	Velocidad del husillo (rpm)	Temperatura (°C)	Extensor de cadena
Raffa P. Coltelli M. 2012	Mezclador interno Branbender	50	270	1,6 diisocianatohexano 1,4 butanediol diglicidil eter 4,4-metilenbisfenilisocianato
Torres N. y Robin J.J. 2001	Mezclador Rheocord Haake	64	270	Hexametilendiisocianato Fenilen bis-1,4-oxazolina 2'2-bis oxazolina Bisfenol A diglicileter
Cavalcanti F. y Teofilo E.T. 2007	Reometro Haake-Buchler con cámara de mezclado (Reomix 600)	40-100	260-300	Trifenil fosina
Nascimento C. y Azuma C. 2009	Extrusor Haake TW 100	40	100-250	2,2'-bis-2-oxazolina Anhídrido piromelítico

Continúa

Kilianris P. y col. 2007	Extrusor mono- husillo Brabender	30	240-280	Dianhídrido piromelítico
-----------------------------	--	----	---------	--------------------------

III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

La reacción de extensión de cadena del PET reciclado, llevada a cabo mediante extrusión reactiva, se verá favorecida con el tiempo de reacción, de tal forma que el PET reciclado presentará mayor extensión de cadena a medida que aumente el tiempo de residencia en el extrusor.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo General

Evaluar el efecto del tiempo de residencia en combinación con la concentración de extensor de cadena sobre la estructura química y las propiedades reológicas y mecánicas del R-PET.

3.2.2 Objetivos específicos

- Determinar y comparar las características del PET virgen y reciclado.
- Determinar el tiempo de residencia del PET virgen y reciclado en función de las condiciones de procesamiento (flujo de alimentación y velocidad de extrusión).
- Evaluar y comparar las características del PET virgen y reciclado en función del tiempo de residencia.
- Evaluar y comparar la extensión de cadena del PET reciclado en función del tipo y contenido de extensor de cadena y del tiempo de residencia.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

4.1.1 V-PET

El material de inicio para el desarrollo de este trabajo fue proporcionado por la compañía DAK Américas México, S.A. de C.V., codificado como PET Laser+® MB912 (PET virgen), el cual presenta una viscosidad intrínseca de 0.84 ± 0.02 dl/g.

4.1.2 Degradación controlada del V-PET

El R-PET se obtuvo como resultado de dos extrusiones sucesivas del V-PET con un proceso de secado previo a cada extrusión. El equipo utilizado fue un extrusor doble husillo Werner & Pfleiderer ZSK-30 con configuración estándar y dado de dos filamentos, seguido de un baño de enfriamiento y un granulador marca ACCRAPAK modelo 750-3L. La temperatura de proceso fue de 250 °C, la velocidad de extrusión fue de 400 rpm mientras que la alimentación del material se realizó a 50 rpm utilizando un alimentador de la marca Schenck AccuRate con sistema TUF-FLEX modelo 302.

4.1.3 Extensores de Cadena

4.1.3.1 Bifuncionales

Como extensores de cadena bifuncionales (**Figura 4.1**) se utilizaron dos compuestos químicos con doble funcionalidad diisocianato, el 4,4'-metileno-bisfenilisocianato (MDI) (**Figura 4.1a**) y el Hexametilendiisocianato (HMDI) (**Figura 4.1b**), ambos con una pureza de 98 %, fueron obtenidos por la compañía Sigma-Aldrich.

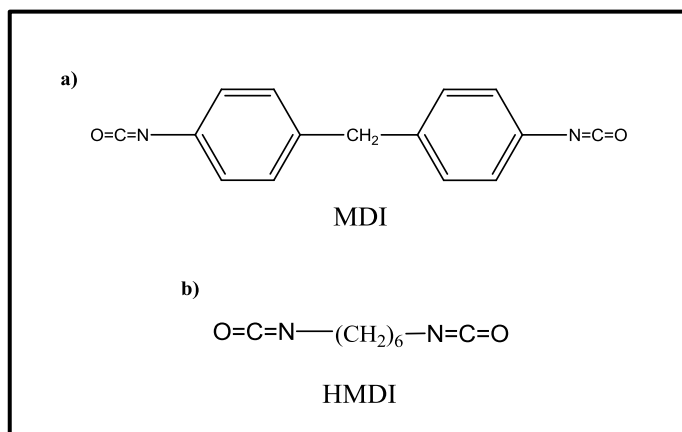


Figura 4. 1. Estructura química de los extensores bifuncionales a) 4,4'-metilendibisfenilisocianato (MDI) y b) Hexametilendiisocianato (HMDI).

4.1.3.2 Polifuncionales

Como extensores de cadena polifuncionales se utilizaron tres copolímeros. El primero se conforma de metil metacrilato-glicidil metacrilato (MMA-GMA) y los otros dos por bloques estireno-anhídrido maléico (SMA 1000 y SMA 2000). El copolímero MMA-GMA (**Figura 4.2a**) fue sintetizado en el laboratorio, con un peso molecular final en número (\overline{Mn}) de 52000 g/mol, un índice de polidispersidad (IP) igual a 2.7 y 1.5% de contenido de grupos epóxidos. Por otro lado, los copolímeros de estireno-anhídrido fueron proporcionados por Sartomer Company, Inc., ambos con peso molecular (\overline{Mn}) inferior a 10,000 g/mol. La diferencia de estos copolímeros se encuentra en la relación molar de los componentes, por un lado el, SMA 1000 tiene una unidad de estireno por una de anhídrido maléico, por lo que su relación molar es de 1:1 (**Figura 4.2b**), mientras que el SMA 2000 presenta una relación molar es de 2:1 ya que tiene dos unidades de estireno por una de anhídrido maléico (**Figura 4.2c**).

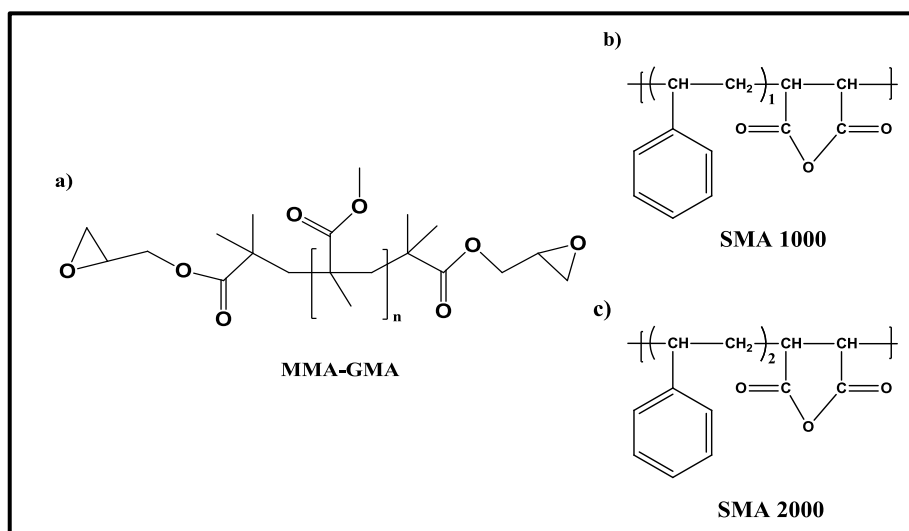


Figura 4. 2. Estructura química de los extensores de cadena polifuncionales a) MMA-GMA b) SMA 1000 y c) SMA 2000.

4.2 Metodología

4.2.1 Características generales

4.2.1.1 Condiciones de secado para el PET

Las condiciones de secado para el PET utilizado en este trabajo fueron de 140 °C durante un tiempo de 2 horas seguido de 4 horas más a 160 °C en condiciones de vacío.

4.2.1.2 Sistema de extrusión

El desarrollo de este proyecto se llevó a cabo en un sistema de extrusión que consta principalmente de un extrusor doble husillo contra-rotatorio marca C. W. Brabender D/6 equipado con un dado cuadrado de 2 mm de espesor por 50 mm de longitud, una tolva de alimentación marca Schenck AccuRate con sistema TUF-FLEX modelo 302 y un sistema de calandrado marca Killion para película plana horizontal de 3 rodillos con sistema de enfriamiento.

4.2.2 Pruebas preliminares. Efecto del tipo y contenido de extensor de cadena

Para comparar la reactividad de los distintos extensores de cadena se llevó a cabo la extensión de cadena de R-PET mediante extrusión reactiva, como estudio preliminar. Para lo cual se prepararon lotes de 120 g de R-PET con diferente contenido de extensor de cadena bifuncional y polifuncional (**Tabla 4.1**).

Con un flujo de alimentación de 40 g/min, una velocidad de extrusión de 60 rpm y una temperatura constante de 240 °C se procesó continuamente PET reciclado hasta lograr estabilizar el flujo del sistema de extrusión. En seguida se realizó la extrusión continua de los lotes R-PET inicialmente preparados. Comenzando con los polifuncionales y continuando con los bifuncionales en el siguiente orden: SMA 1000, SMA 2000, MMA-GMA, HMDI y MDI. Todos en orden ascendente de concentración. El material obtenido se analizó posteriormente por reometría oscilatoria

Tabla 4. 1. Contenido de extensor de cadena bifuncional y polifuncional para la extensión de cadena de R-PET.

Contenido de extensor de cadena (% wt)	
Bifuncional	Polifuncional
1	3
1.5	5
2	10

4.2.3 Determinación del tiempo de residencia medio (TRM) del V- PET y R-PET

Con el objetivo de establecer el TRM del V-PET y R-PET en el sistema de extrusión utilizado en este proyecto (sección 4.2.2), se procesó cada material bajo diferentes condiciones de procesamiento (**Tabla 4.2**).

Se inició colocando aproximadamente 5 kg de V-PET seco en la tolva de alimentación. En seguida se comenzó la extrusión bajo la primera condición de procesamiento (A), indicada en la **Tabla 4.2**. Posteriormente, bajo un flujo de extrusión estable, se adicionó 0.1 g de material trazador, esto indica el inicio de la prueba y se

marca como tiempo cero (t_0) en la cintilla obtenida, en el calandrado del material. La cintilla fue marcada con intervalos de 15 s, partiendo de t_0 y hasta que dejó de observarse la coloración inducida por el trazador. Al término de la prueba se cambió inmediatamente a la segunda condición de procesamiento (B) y al obtener la cintilla correspondiente, se establece la tercera y finalmente la cuarta condición de procesamiento (C y D respectivamente). De tal forma que las distintas muestras fueron obtenidas mediante una extrusión continua. El mismo procedimiento se realizó para obtener lo correspondiente al R-PET. Las muestras obtenidas fueron posteriormente sometidas a un análisis de color además de su evaluación físico-química, reológica, térmica y mecánica.

Tabla 4. 2. Condiciones de procesamiento para determinar TRM del V-PET y R-PET.

Condición de procesamiento	Flujo de alimentación (g/min)	Velocidad de extrusión (rpm)	Temperatura de proceso (°C)
A	40	60	240
B	40	90	240
C	60	90	240
D	80	90	240

4.2.4 Extensión de cadena de R-PET con MDI y HMDI mediante extrusión reactiva

Con el fin de comparar el efecto del contenido extensor de cadena en combinación con las condiciones de procesamiento sobre las propiedades finales del R-PET modificado, se obtuvieron muestras de R-PET, mediante extrusión reactiva, con diferente contenido de extensor de cadena (MDI y HMDI) y procesadas a distintos tiempos de residencia.

Inicialmente se prepararon lotes de 1000 g de R-PET a concentraciones de 1, 1.5 y 2 % wt de MDI. En seguida, se establecieron las condiciones de procesamiento B (Tabla 4.2) en el sistema de extrusión (sección 4.2.2), y se inició el proceso con aproximadamente 200 g de R-PET, que sirvieron para lograr estabilizar el flujo en el sistema. Una vez estable el flujo de extrusión, se adicionó el lote de menor

concentración (MDI 1%), recolectándose la muestra durante un tiempo de 3 minutos. Enseguida se estableció la siguiente condición de procesamiento (C), y al cabo de 60 s (tiempo dado al sistema para estabilizar el flujo con las nuevas condiciones de procesamiento) se recolectó la muestra, nuevamente durante 3 minutos. Finalmente se estableció la última condición de procesamiento (D), recuperándose la muestra después de transcurrido el tiempo designado para la estabilización del flujo (60 s). Este procedimiento se realizó con los dos porcentajes restantes para el MDI y con las tres concentraciones correspondientes al HMDI. Posteriormente, las muestras obtenidas se caracterizaron por diversas técnicas.

4.3 Técnicas de Caracterización

Con el objetivo de determinar y comparar las propiedades del V-PET y R-PET obtenido de la degradación controlada del V-PET (sección 4.1.2), ambos se caracterizaron en términos de viscosidad compleja (η^*), peso molecular, contenido de grupos carboxílicos y propiedades térmicas. El tiempo de residencia del V-PET y R-PET, se determinó en base a la medición de la concentración del color en términos de a^* de acuerdo a las coordenadas del espacio del color $L^*a^*b^*$. Por otro lado, las muestras obtenidas en el análisis preliminar se caracterizaron por reometría oscilatoria. Finalmente, todas las muestras correspondientes a la extensión de cadena del R-PET con MDI y HMDI (sección 4.2.5) se analizaron bajo las mismas técnicas de caracterización del V-PET, adicionando la caracterización mecánica. En la **Figura 4.3** y **4.4** se resumen las técnicas de caracterización utilizadas en el estudio y en seguida se describen brevemente cada una de ellas.

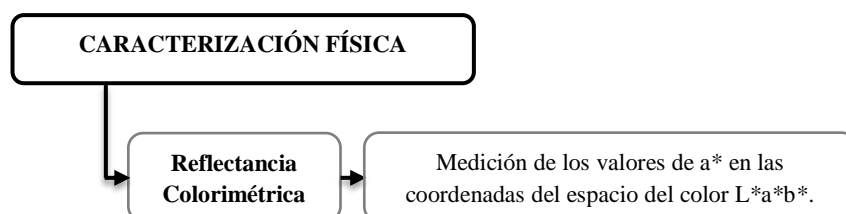


Figura 4.3. Técnicas para determinar tiempo de residencia del V-PET y R-PET.

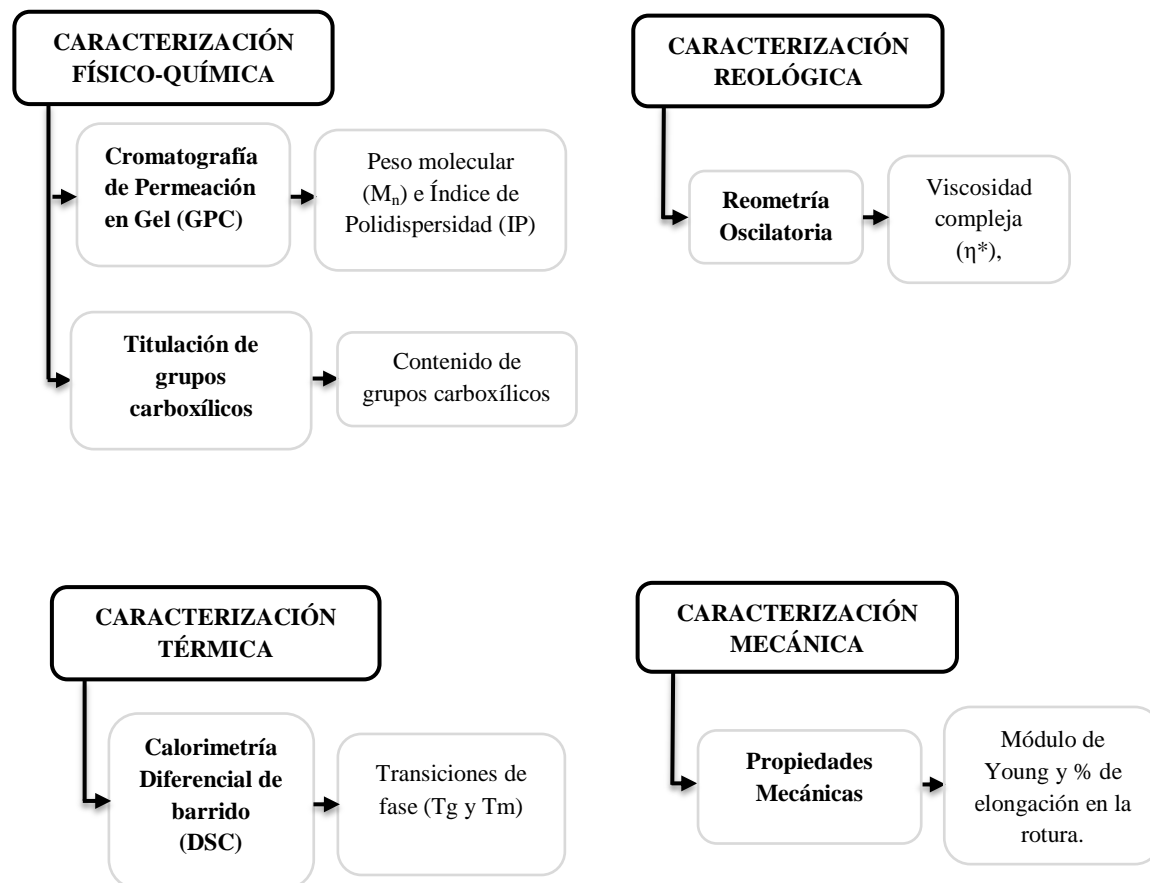


Figura 4. 4. Técnicas utilizadas en la caracterización del V-PET, R-PET y R-PET modificado por extrusión reactiva.

4.3.1 Análisis del Tiempo de Residencia

4.3.1.1 Caracterización física

Reflectancia del color: La medición y el análisis del TR es una herramienta importante en estudios de sistemas con flujo continuo, normalmente TR se obtiene adicionando un trazador frecuentemente coloreado, midiendo su concentración en el material extruido, ya sea por absorción espectroscópica o por reflectancia colorimétrica. El análisis del color se realizó mediante un analizador de color espectrofotométrico marca ColorEye XTH con iluminante D65 y con 10° del observador. La medición del color se realizó con intervalos de 15 s, según las marcas hechas durante la obtención del

material, tomando el valor de a^* (del espacio del color $L^*a^*b^*$) como la medida de la concentración del trazador en el material extruido.

4.3.2 Análisis de las propiedades generales del V-PET, R-PET y R-PET modificado

4.3.2.1 Caracterización reológica

Reometría oscilatoria: las propiedades de flujo dinámico se analizaron utilizando un reómetro oscilatorio de la marca Anton Par, con una geometría de platos paralelos con radio de 25 mm y un gap constante de 1 mm. Las muestras, previamente secas, se analizaron en un rango de frecuencia de 1 a 100 rad/s a una temperatura de 260 °C y con una amplitud de deformación constante del 5%.

4.3.2.2 Caracterización Físico-Química

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC): mediante esta técnica se determinó la distribución de peso molecular (DPM), el peso molecular promedio en número (\overline{Mn}) y el índice de polidispersidad (IP). Las muestras se prepararon disolviendo 10 mg de material en 10 mL de una mezcla de Hexafluoroisopropanol (HFIP)/cloroformo (1:100). Con la finalidad de eliminar cualquier impureza, la solución se hizo pasar a través de un filtro de teflón de 0.45 μm . Finalmente, el análisis se llevó a cabo en un equipo GPC marca Alliance modelo waters 2695 equipado con columnas PL GEL Mixed C y con un detector de arreglo de diodos modelo waters 996. El flujo de la fase móvil fue de 1 mL/min a 25°C. El tiempo total del análisis fue de 30 min.

Titulación de grupos carboxílicos (CC): el contenido de grupos carboxílicos fue determinado mediante el método de Pohl (Pohl 1954). Las muestras se pulverizaron en un molino marca Retsch modelo ZM 200, y se hicieron pasar por malla 20. Se colocó entre 0.1 y 0.2 g del material tamizado y seco en un tubo de ensaye de 15 x 125 mm adicionando inmediatamente 5 mL de alcohol bencílico. Para lograr la disolución del PET, el tubo se sumergió en un baño de alcohol bencílico a 200 °C durante 1.5 min con agitación vigorosa y constante; en seguida se colocó en un baño de agua a 30 °C durante

un tiempo de 7 s e inmediatamente después la solución fue añadida a 10 mL de cloroformo contenidos en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. Para enjuagar el tubo, se le adicionó 5 mL de alcohol bencílico, colocándose nuevamente a 200 °C durante 80 s, añadiéndose rápidamente al resto de la muestra contenida en el matraz Erlenmeyer. La muestra se tituló con una solución 0.1 N de NaOH disuelto en alcohol bencílico, utilizando rojo de fenol como indicador.

4.3.2.3 Caracterización térmica

Calorimetría diferencial de Barrido (DSC): mediante esta técnica se determinaron las transiciones de fase del V-PET, R-PET y R-PET modificado. Una cantidad de aproximadamente 10 mg de muestra se colocó en cápsulas de aluminio, luego de sellarlas herméticamente se colocaron en un equipo DSC de la marca TA instrument modelo Discovery Series. Se realizaron dos corridas de calentamiento la primera para borrar la historia térmica y la segunda para obtener el termograma correspondiente a cada material, en ambas corridas, el intervalo de temperatura fue de 30 a 280 °C con una rampa de calentamiento de 10°C/min, el análisis se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno.

4.3.2.4 Caracterización mecánica

Resistencia a la tensión y % de elongación: La determinación de las propiedades de tensión-elongación y módulo se hizo bajo la norma ASTM D-638 utilizando una máquina universal INSTRON con celda de 50 Kg de capacidad a una velocidad de 50 mm/min y una separación de mordazas de 25 mm. Las probetas utilizadas se indican en la norma como tipo IV.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Degradación controlada del V-PET.

El R-PET utilizado en el desarrollo de este trabajo fue obtenido después de dos extrusiones sucesivas de V-PET (sección 4.1.2). Para determinar el efecto de la degradación se evaluó el peso molecular, contenido de grupos carboxílicos, viscosidad compleja y propiedades térmicas.

El comportamiento de viscosidad compleja (η^*) del V-PET antes y después del reprocesado (R-PET) se muestran en la **Figura 5.1**. De forma general se observa que la viscosidad del V-PET tiende a un comportamiento newtoniano a bajas frecuencias (< 2 rad/s) y a altas frecuencias presenta un comportamiento pseudoplástico. Como consecuencia del proceso de extrusión, el R-PET se muestra como un fluido newtoniano en todo el intervalo de frecuencia evaluado (1-100 rad/s). Los resultados muestran un significativo cambio de η^* del V-PET después de dos pasos de extrusión, pasando de aproximadamente 1000 Pa·s a valores ligeramente mayores a los 200 Pa·s a $\omega = 1$ rad/s.

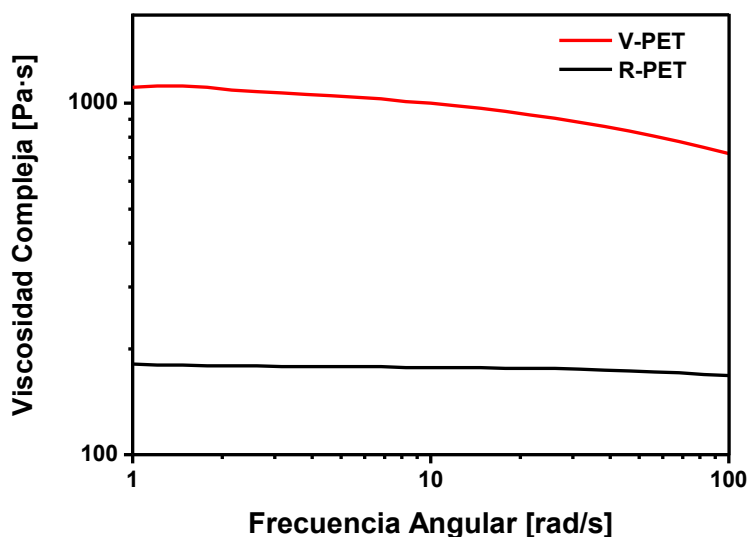


Figura 5. 1. Viscosidad compleja de V-PET y R-PET. $\omega = 1-100$ rad/s.

Los resultados anteriores, sugieren que puede existir una diferencia significativa en el peso molecular de ambos materiales, lo cual concuerda con lo obtenido en el análisis GPC (**Figura 5.2**). En esta figura se observa una curva de distribución de peso molecular similar para ambos materiales, aunque debido al reprocesado hay un desplazamiento de la DPM del R-PET con respecto al V-PET, hacia menores pesos moleculares. Además de lo anterior, también se puede observar que para el R-PET se forman especies de menor peso molecular que las encontradas en el V-PET esto es, cadenas menores a 1,000 g/mol.

La diferencia de peso molecular (\overline{Mn}) para ambos materiales se registra en la **Tabla 5.1**, en la que se observa que el peso molecular (\overline{Mn}) del V-PET disminuye en un 33 % pasando de 28,096 a 18,816 g/mol. En cuanto al IP, se puede decir que no se ve afectado significativamente por el reprocesado, ya que ambos materiales presentan un valor similar (**Tabla 5.1**), lo que confirma el desplazamiento proporcional de la DPM del R-PET.

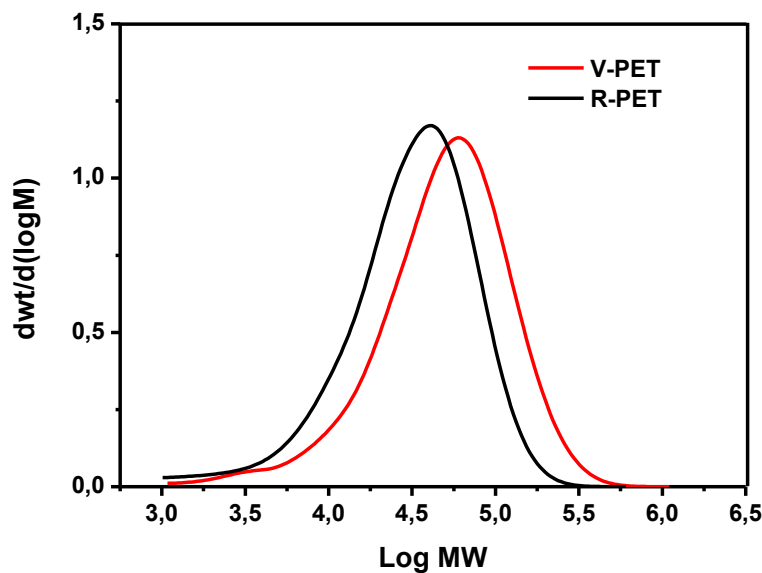


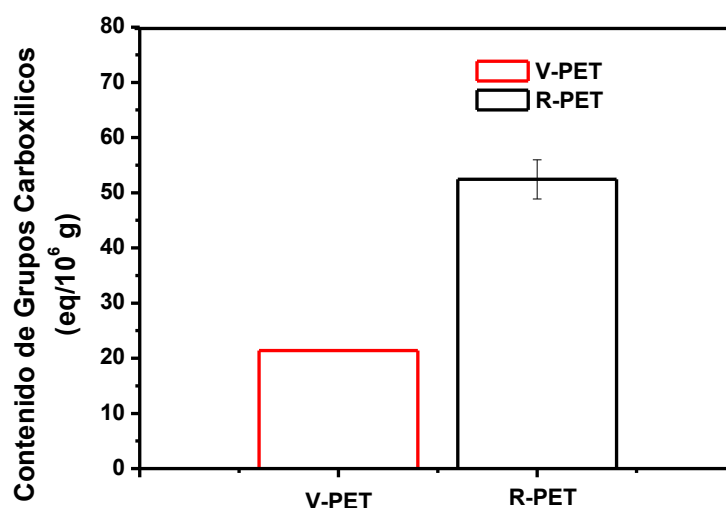
Figura 5. 2. Distribución de peso molecular de V-PET y R-PET.

Tabla 5. 1. Peso molecular e índice de polidispersidad (IP) del V-PET y R-PET.

Muestra	Mn (g/mol)	IP (Mw/Mn)
V-PET	28,096	2.45
R-PET	18,816	2.26

Otra importante diferencia que presenta el V-PET antes y después de la doble extrusión, es el contenido de grupos carboxílicos finales (CC) (**Figura 5.3**). Los resultados muestran un aumento considerable en el CC, pasando de aproximadamente $20 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ a un valor por encima de $50 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$ después del reprocesado.

El CC es un buen indicador del rompimiento hidrolítico de las cadenas de PET durante el procesamiento en fundido (Bikiaris 1999), y tomando en cuenta los resultados de η^* y peso molecular, podemos decir que es evidente el cambio de la estructura que sufrió el V-PET como consecuencia del doble proceso de extrusión.

**Figura 5. 3.** Contenido de grupos carboxílicos del V-PET y R-PET.

No obstante, el proceso de extrusión, no afecta las propiedades térmicas del polímero, de tal forma que se observan las mismas transiciones térmicas en ambos

materiales (**Figura 5.4**), la cuales son características del PET (Torres 2000; Awaja 2004). La primera transición (I), localizada a alrededor de 80 °C, corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) y la segunda (II), cercana a 250 °C, a la temperatura de fusión (T_m). Una tercera transición térmica (III) alrededor de 200 °C, se observa únicamente en el R-PET y se atribuye a una segunda fusión del polímero cuya población de cristales son distintos de la primera (Bell 1969). Tan y col. (Susheng 2000) establecen que es común observar una doble o múltiple fusión en polímeros semicristalinos como el PET, ellos proponen que se debe a la fusión de cristales de distinto espesor lamelar.

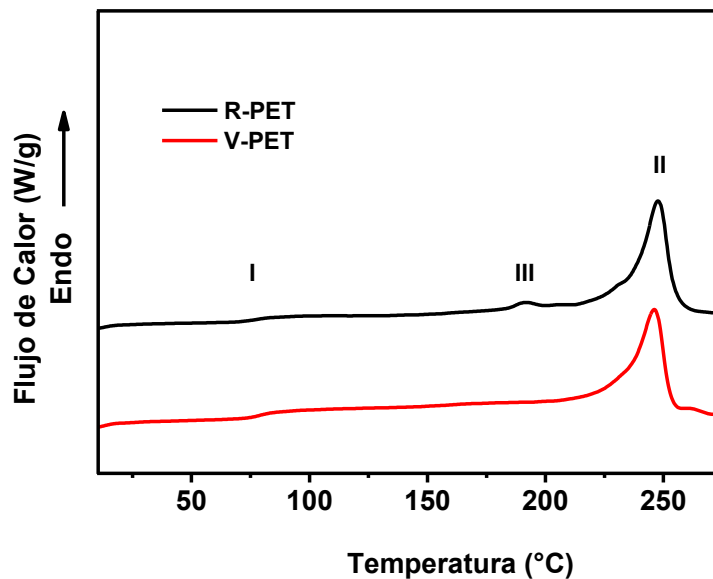


Figura 5. 4. Comportamiento térmico del V-PET y R-PET.

5.2 Pruebas preliminares: efecto del tipo y contenido de extensores de cadena

Se realizaron algunas pruebas preliminares con el objetivo de comparar la efectividad de los grupos reactivos de los extensores de cadena, para lo cual se modificó R-PET por medio de extrusión reactiva, con diferente contenido y tipo de extensor de cadena (bifuncional y polifuncional) (**Tabla 4.1**). Las muestras obtenidas se analizaron por reometría oscilatoria.

5.2.1 Extensores de cadena bifuncionales

El comportamiento de la viscosidad compleja (η^*) a $\omega = 1$ rad/s del R-PET modificado, en función de la concentración (%) de extensores de cadena bifuncionales se muestra en la **Figura 5.5**. De forma general, la η^* del R-PET (indicado como HMDI o MDI 0%) aumenta con la adición de extensores de cadena bifuncionales (en un rango del 1 al 2 %). Con HMDI la η^* tiende a aumentar ligeramente a medida que se incrementa el contenido de extensor de cadena, de tal forma que la mayor η^* se logra con el 2 % de HMDI. Por el contrario, con el MDI se observan cambios significativos en cada una de las concentraciones, de tal forma que con 1 %, la η^* aumenta de 41 hasta aproximadamente 175 Pa·s, y alcanza un valor máximo (por encima de 300 Pa·s) con 1.5 % de MDI, sin embargo, con la mayor concentración (2 % wt) la η^* disminuye considerablemente, llegando a un valor de cercano a 100 Pa·s. Este comportamiento sugiere que, bajo las condiciones de procesamiento empleadas, se ha superado el tiempo al que se logra la mayor η^* con la concentración de 2 %.

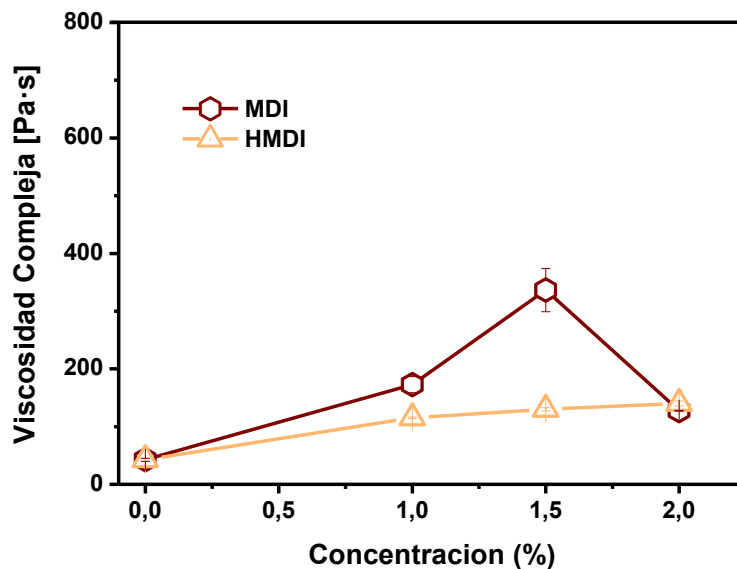


Figura 5. 5. Viscosidad compleja del R-PET a $\omega = 1$ rad/s, modificado con diferente contenido (% wt) de extensores de cadena bifuncionales (MDI y HMDI).

5.2.2 Extensores de cadena polifuncionales

La **Figura 5.6** muestra el comportamiento de la viscosidad compleja (η^*), a $\omega = 1$ rad/s, del R-PET modificado con extensores de cadena polifuncionales, en función de la concentración (% wt) de extensor de cadena. La tendencia general de los extensores de cadena polifuncionales, es aumentar la η^* del R-PET al ser modificado con cualquiera de las concentraciones probadas (3, 5 y 10 % wt). Particularmente con el 3 % wt del copolímero MMA-GMA, la η^* del R-PET aumenta significativamente (de 41 hasta por encima de 600 Pa·s), sin embargo, este valor cae drásticamente (aproximadamente 150 Pa·s), cuando el contenido de MMA-GMA se incrementa al 5 % wt, la η^* se recupera ligeramente con la mayor concentración probada (10 %) reportando un valor por encima de 200 Pa·s a 1 rad/s.

Por otro lado con los copolímeros SMA 1000 y SMA 2000, se observa un comportamiento similar, esto es, ambos presentan un máximo de η^* con 3 % wt de extensor de cadena, seguida de una disminución a medida que aumenta el contenido de extensor de cadena. Sin embargo, la η^* del SMA 2000 es mayor que la del SMA 1000 todas las concentraciones probadas, cuya principal diferencia, de aproximadamente 100 Pa·s, se observa en la menor concentración (3 % wt).

En resumen, los extensores de cadena bifuncionales y polifuncionales tienen la facultad de aumentar la η^* del R-PET, especialmente a bajas concentraciones (1-3 % wt). Logrando un aumento importante con el 1.5 % wt de MDI y con el 3 % de MMA-GMA, sin embargo, no se logra obtener un valor de viscosidad (η^*) cercano al del V-PET. Por otro lado, los resultados obtenidos, particularmente con los extensores de cadena bifuncionales, dan la pauta para realizar un análisis del tiempo de reacción, debido a la caída de η^* que se presenta con el 2 % de MDI.

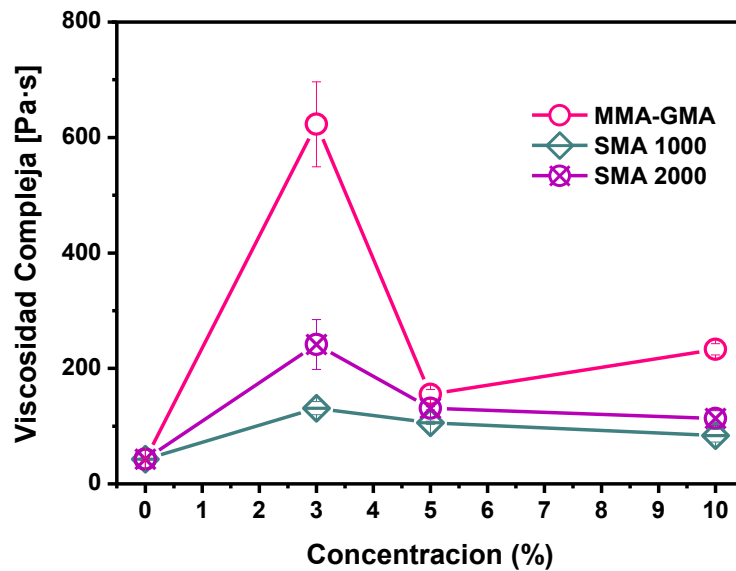


Figura 5. 6. Viscosidad compleja del R-PET a $\omega = 1$ rad/s, modificado con diferente contenido (% wt) de extensores de cadena polifuncionales.

5.3 Determinación del TRM del V-PET y R-PET

El tiempo de residencia del V-PET y R-PET, se determinó en base a la medición de la concentración del color (en términos de a^* de las coordenadas del color $L^*a^*b^*$) de las muestras coloreadas obtenidas en la sección 4.2.4.

Las curvas de distribución de tiempo de residencia (DTR) correspondientes al V-PET se muestran en la **Figura 5.7**. El aumento del flujo de alimentación (**Figura 5.7a**) y el incremento de la velocidad del husillo (**Figura 5.7b**) provocan que la curva de DTR se desplace hacia la izquierda al mismo tiempo que se hace más estrecha, lo que conduce a una disminución en el TRM del material. El incremento de la velocidad del husillo da lugar a mayor fuerza en el bombeo y mayor cizallamiento lo que permite disminuir el TRM y un mejor mezclado del material (Kumar 2006). De igual forma incrementar la velocidad de alimentación provoca una mayor fracción de llenado en el extrusor lo que hace que aumente la compactación del material haciendo que disminuya el tiempo de residencia (Frame 1994).

Los TRM se determinaron en analogía en la ecuación que permite determinar el \overline{Mn} (Odián 2004), de tal forma que:

$$TRM = \frac{\sum I_X t_X}{\sum I_X} \quad \text{Eq. 1}$$

Donde I corresponde a la intensidad de coloración (a^*) y t es el tiempo en s.

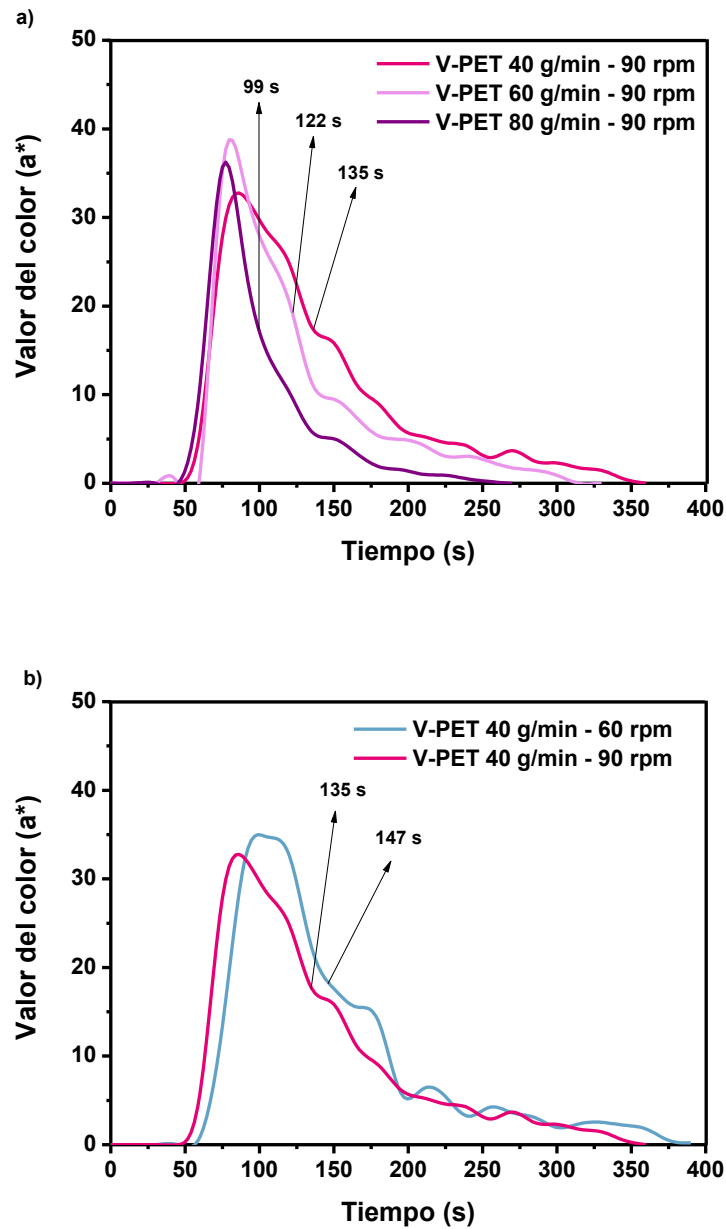


Figura 5. 7. Distribución del Tiempo de Residencia (DTR) del V-PET a distintas condiciones de procesamiento. **a)** Efecto del flujo de alimentación (g/min) y **b)** Efecto de la velocidad del husillo (rpm).

Las gráficas de DTR correspondientes al R-PET reportaron una tendencia similar al observado para el V-PET y las figuras se pueden observar en el **Anexo 1** y los valores de TRM para ambos materiales se resumen en la **Tabla 5.2**. En esta tabla se aprecia que los TRM para el R-PET son mayores que los del PET virgen. Adicionalmente se puede concluir que el efecto del flujo de alimentación, observado en las condiciones de procesamiento B, C y D, es más significativo que el efecto de la velocidad del husillo (condiciones de procesamiento A y B) ya que se obtiene mayor cambio (aproximadamente 20 s) en el tiempo de residencia con la variación del flujo de alimentación que con la variación de la velocidad del husillo la cual es de sólo 6 s en el caso del R-PET.

Tabla 5. 2. TRM del V-PET y R-PET correspondientes a distintas condiciones de procesamiento.

Condición de Procesamiento	Flujo de Alimentación (g/min)	Velocidad de Husillo (rpm)	TRM (s)	
			V-PET	R-PET
A	40	60	147	167
B	40	90	135	161
C	60	90	122	141
D	80	90	99	123

5.4 Efecto del TRM sobre las propiedades V-PET y R-PET

Además del análisis del TRM, los materiales procesados con diferente flujo de alimentación (condiciones de procesamiento B, C y D de la **Tabla 5.2**), se evaluaron por reometría oscilatoria, GPC, contenido de grupos carboxílicos, propiedades térmicas y mecánicas (**Figuras 5.8-5.13** y **Tablas 5.3** y **5.4**).

La **Figura 5.8** muestra la variación de la viscosidad compleja (η^*) del V-PET (**Figura 5.8a**) y del R-PET (**Figura 5.8b**) en un rango de frecuencia angular de 1 a 100 rad/s a diferentes TRM. Como se esperaba, la η^* de ambos materiales disminuye con cualquiera de los TRM probados, lo que sugiere que el tiempo de residencia afecta directamente la viscosidad del PET, reduciendo esta propiedad independientemente de las condiciones de procesamiento empleada. Sin embargo, se puede observar que la η^*

del V-PET tiende a disminuir a medida que aumenta el TRM, mientras que R-PET presenta una disminución significativa y similar en todos los TRM. Además de lo anterior, también se aprecia distinto comportamiento reológico para ambos materiales, por un lado V-PET presenta un comportamiento de tipo no newtoniano mientras que el comportamiento reológico del R-PET es de tipo newtoniano en todos los casos.

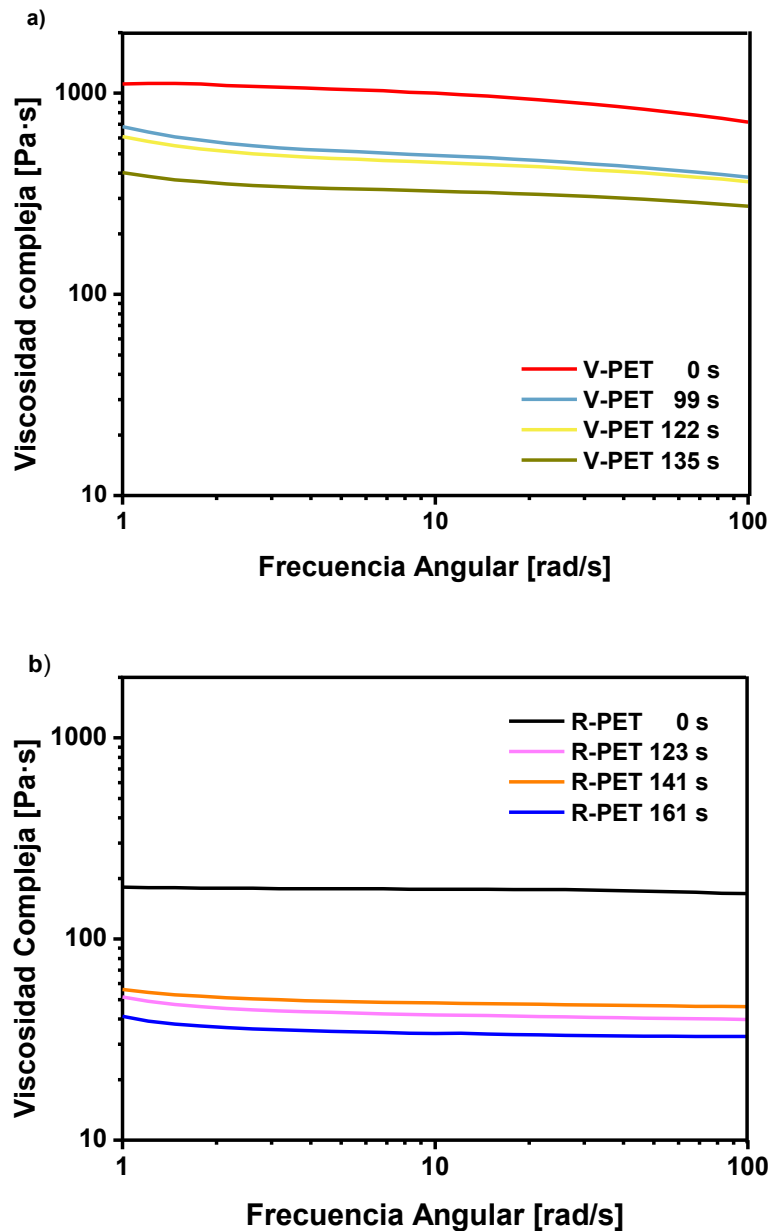


Figura 5. 8. Efecto del TRM sobre el comportamiento de la viscosidad compleja del PET. a) V-PET y b) R-PET. Rango de prueba de 1 a 100 rad/s.

Para apreciar claramente la influencia del TRM sobre la viscosidad compleja del PET, en la **Figura 5.9** se presenta el análisis cuantitativo de la η^* del V-PET y R-PET a $\omega = 1$ rad/s en función del TRM. Como ya se mencionó, la η^* del V-PET tiende a disminuir a medida que aumenta el tiempo de residencia, de tal forma que, con respecto al V-PET inicial (V-PET 0 s), la η^* cae alrededor de 39 %, 45 % y 63 % a 99, 122 y 135 s, respectivamente. En el caso del R-PET, la η^* presenta una importante caída con el primer TRM (123 s), disminuyendo alrededor del 71 %, con respecto al R-PET inicial (R-PET 0 s). Sin embargo a mayores TRM (141 y 161 s), esta propiedad no varía significativamente y su caída fluctúa entre 70 y 77 %, con respecto al R-PET inicial. Lo anterior sugiere que el R-PET obtenido a los distintos TRM, además de presentar viscosidades similares, también cuentan con pesos moleculares similares, lo que se corrobora con los resultados obtenidos en el análisis de GPC, cuya DPM se muestra en la **Figura 5.10**.

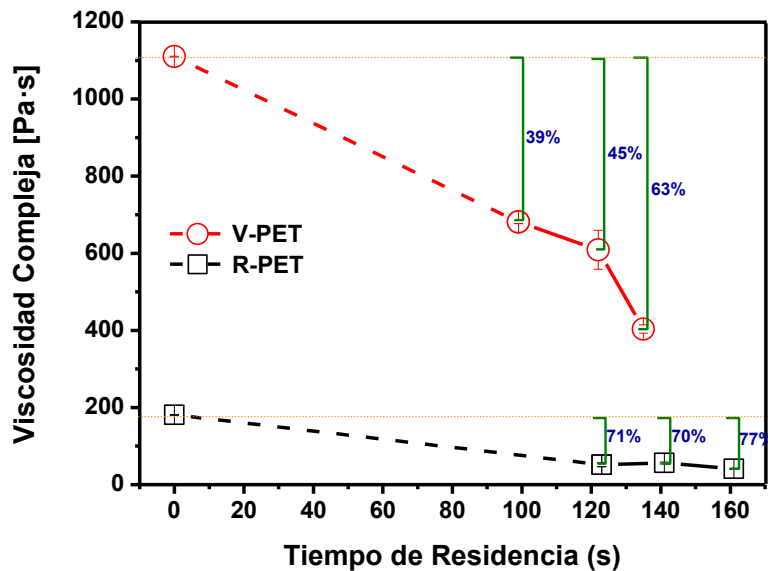


Figura 5. 9. Efecto del TRM sobre la viscosidad compleja a $\omega=1$ rad/s del V-PET y R-PET.

De forma general, en la **Figura 5.10**, se observa claramente que los cromatogramas correspondientes a los distintos TRM se desplazan hacia menores pesos moleculares con respecto al R-PET inicial (0 s) además de que presentan una DPM similar a la de éste último. Es importante señalar que las DPM del R-PET 123 y R-PET 141 se encuentran sobrepuestas, y la DPM del R-PET 161 se desplazada ligeramente de

las anteriores, lo cual concuerda con la tendencia observada en la pérdida de la η^* (Figura 5.9).

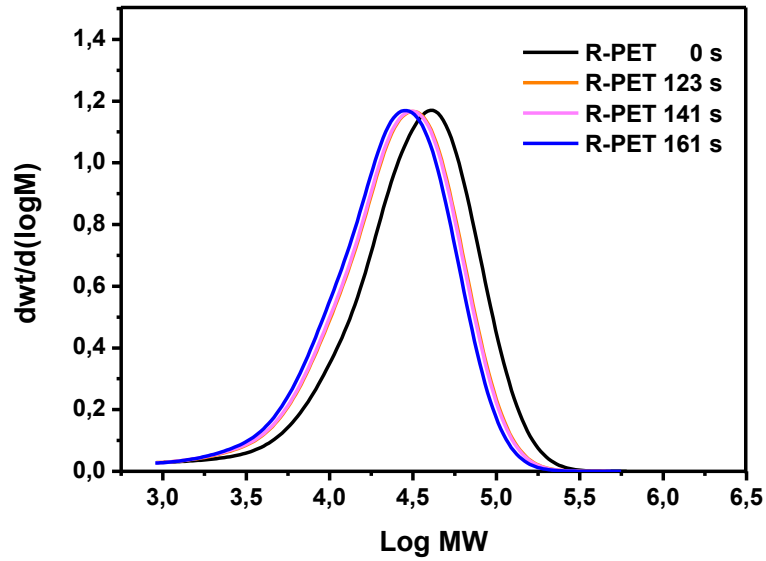


Figura 5. 10. Distribución de peso molecular del R-PET a diferentes TRM.

Para apreciar cuantitativamente el efecto del TRM sobre el peso molecular del R-PET, en la **Tabla 5.3** se resumen valores de \overline{Mn} e IP del R-PET inicial (0 s) y del R-PET a 123, 141 y 161 s. En la tabla se observa que tanto el peso molecular como el IP del R-PET inicial, disminuyen aproximadamente en la misma proporción en los distintos TRM. Estos resultados complementan lo observado en η^* .

Tabla 5. 3. Peso molecular (\overline{Mn}) e índice de polidispersidad (IP) del R-PET a diferentes TRM.

TRM del R-PET (s)	\overline{Mn} (g/mol)	IP (Mw/Mn)
0	18,816	2.26
123	15,245	2.18
141	15,025	2.18
161	14,235	2.13

Como ya se mencionó anteriormente, el CC es otro parámetro que permite monitorear el nivel de rompimiento de cadena del PET, y en la **Figura 5.11** se muestra el efecto del TRM sobre el CC del V-PET y R-PET.

El comportamiento general del contenido de grupos ácidos, para ambos materiales, es que este parámetro no cambia significativamente con el menor TRM, pero presenta cambios más importantes al aumentar el tiempo de reacción. Lo anterior contrasta con lo observado en el análisis reológico, en donde la η^* del V-PET y R-PET cambia de forma importante con el menor TRM, y presenta cambios pequeños a mayores TRM (**Figura 5.9**).

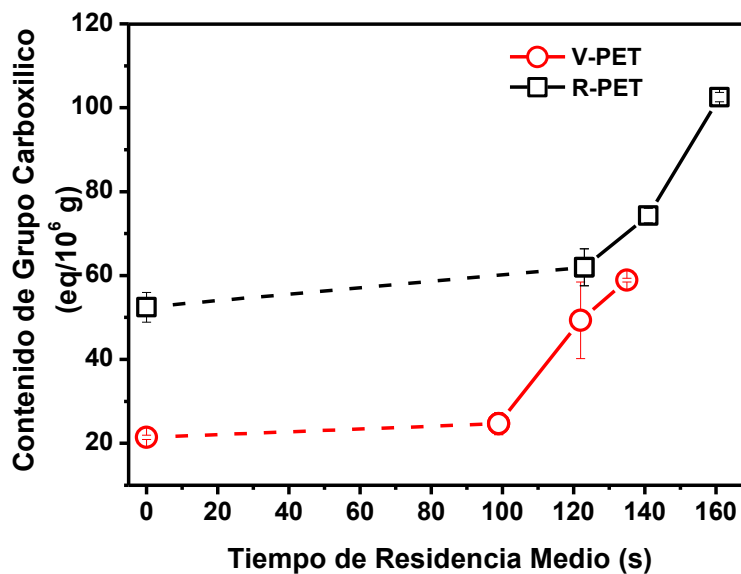


Figura 5. 11. Efecto del TRM sobre el contenido de grupos carboxílicos del V-PET y R-PET.

Con la finalidad de dar una explicación al comportamiento de CC observado, los resultados experimentales (**Figura 5.11**) se comparan con los valores determinados teóricamente, de tal forma que en la **Tabla 5.4** se muestra el CC obtenidos teórica y experimentalmente del V-PET de referencia y R-PET a diferentes TRM.

Los valores teóricos se determinaron mediante la ecuación establecida por B. Jacques y col (Jacques 1996) (**Eq. 2**), en la que se hacen dos consideraciones, la primera es que la concentración total $[X]$ de los grupos finales de las cadenas de PET (expresados en $\text{eq}/10^6 \text{ g}$), corresponde a grupos hidroxilo (OH) y carboxilo (COOH), los

cuales se encuentran en la misma proporción, por otro lado, se considera que todas las cadenas son lineales y del mismo peso molecular (representado por \overline{Mn}), de tal forma que:

$$[X] = \frac{2 \times 10^6}{\overline{Mn}} \quad \text{Eq. 2}$$

En la **Tabla 5.4** se observan comportamientos de interés entre los valores de grupos ácidos del V-PET y R-PET, determinados teórica y experimentalmente. En primer lugar, teóricamente el CC del V-PET es de $35.5 \text{ eq}/10^6$, mientras que el valor experimental es de solamente $21 \text{ eq}/10^6$, lo que corresponde a una diferencia aproximada al 40 %, de tal forma que, aparentemente, este porcentaje de extremos ácidos del V-PET, no pudieron ser detectados de manera experimental. Lo anterior puede tener explicación en base al exceso de EG presente en el proceso de polimerización (**Figura 2.2**), permitiendo la formación de cadenas poliméricas (aproximadamente el 40 %) con doble terminación hidroxilo (**Figura 5.12a**).

En el caso del R-PET, se observa que a 0 y 123 s el CC teórico y experimental tienden a igualarse, lo que resulta de interés, ya que técnicamente desaparece la diferencia del 40 % observada en el V-PET. Más aún, es de interés los resultados observados a mayores TRM (141 y 161 s), ya que nuevamente se presenta una diferencia entre los valores teóricos y experimentales, pero ahora el experimental tiende a superar al teórico.

Este comportamiento puede tener explicación en base a los mecanismos de rompimiento de cadena del polímero (hidrolítico y térmico) durante el procesamiento, resumidos en la **Figura 5.12**. En ambos casos se generan grupos carboxilos como terminadores de cadena; adicionalmente se generan grupos hidroxilo, si el rompimiento es hidrolítico (**Figura 5.12b**), y grupos vinílicos, si la escisión es de tipo térmico (**Figura 5.12c**).

Si se considera que durante el procesamiento, únicamente se llevara a cabo el rompimiento hidrolítico, éste tendría que ser muy severo para lograr aproximar y/o igualar el CC teórico y experimental, como es el caso del R-PET a 0 y 123 s, debido a que siguen persistiendo las cadenas con doble terminación hidroxilo. Esto es,

considerando que el Mn del V-PET es de aproximadamente 28,000 g/mol, con un primer rompimiento hidrolítico el Mn disminuiría a aproximadamente 14,000 g/mol, por lo que el contenido de cadenas con doble terminación hidroxilo se encontrarán presentes en aproximadamente el 20 %. Este porcentaje tenderá a disminuir a medida que se incremente el número de rompimientos de las cadenas poliméricas, y consecuentemente el CC irá en aumento. En el punto en que las cadenas con doble terminación hidroxilo se encontrarán “diluidas” o en muy baja proporción, el CC experimental será igual al teórico. Sin embargo, bajo la consideración inicial (rompimiento de cadena hidrolítico) definitivamente el CC experimental no podría superar al teórico, como sucede en el R-PET a 141 y 161 s.

Tomando en cuenta que las cadenas también se rompen por efectos térmicos donde, se forman grupos vinílicos como extremos de cadena, en esta investigación se propone, que durante el procesamiento en fundido, se generan ramificaciones con terminación ácida sobre algunas cadenas principales del PET, las cuales se forman por la reacción de los grupos vinílicos finales y debido al efecto de las condiciones de procesamiento (alta temperatura y esfuerzos de corte) (**Figura 5.12d**).

El cálculo del CC teórico (Eq. 2), considera que una cadena de PET tiene dos grupos terminales (ácido-hidróxido), la presencia de ramificaciones con terminación ácido, puede aumentar el CC de cada cadena, de esta forma se puede explicar el hecho de que el CC experimental se iguale con el teórico (R-PET 0 y 123 s) y además de que a 141 y 161 s el CC experimental supere al teórico.

Tabla 5. 4. Contenido de grupos carboxílicos del V-PET de referencia y R-PET a diferentes TRM, obtenidos teórica y experimentalmente.

Material	TRM (s)	CC del R-PET (eq/10 ⁶ g)	
		Teórico	Experimental
V-PET	0	35.59	21.40 (±0.5)
	0	53.14	52.42 (±3.55)
R-PET	123	65.59	61.95 (±4.40)
	141	66.55	74.27 (±1.73)
	161	70.24	102.53(±1.09)

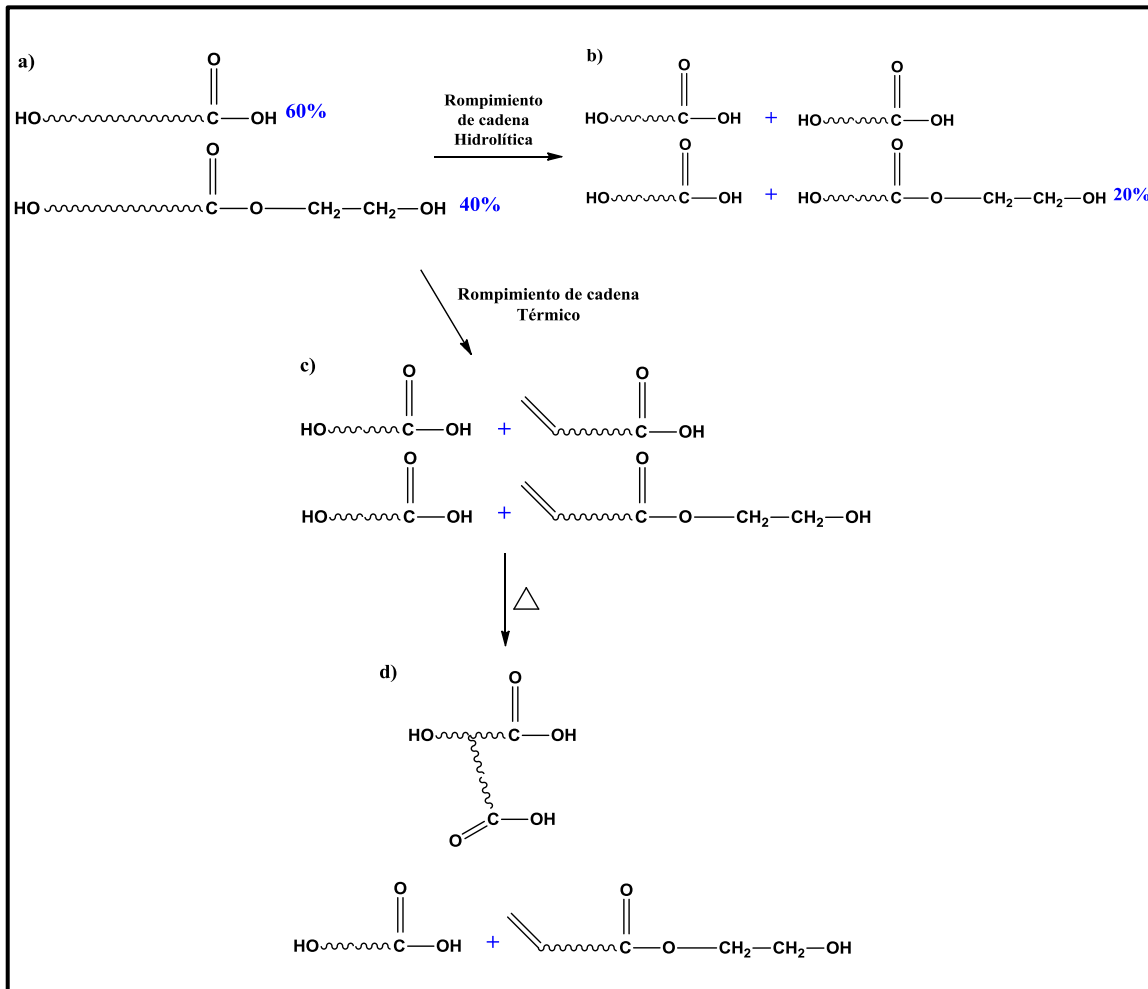


Figura 5. 12. Mecanismo general de rompimiento de cadena de PET y formación de ramificaciones; **a)** grupos terminales de las cadenas de PET formados durante la polimerización, **b)** rompimiento de cadena hidrolítico, **c)** rompimiento de cadena térmico, **d)** formación de ramificaciones con terminación ácido durante el reprocesado en fundido.

Por otro lado, con la finalidad de determinar si el TRM, tiene un efecto significativo sobre las propiedades térmicas del PET, tanto el V-PET como R-PET se analizaron por DSC y las curvas de flujo de calor se muestran en la **Figura 5.13**, en las que se puede identificar claramente la T_g (I) alrededor de 80 °C para todas las muestras. La T_m (II) se observa, para todas las muestras, aproximadamente a 250 °C, sin embargo, con excepción del V-PET inicial (0 s), todas las muestras presentan múltiples picos de fusión (II y III), lo que se atribuye, como se explicó en la **Figura 5.4**, a distintas poblaciones de cristales.

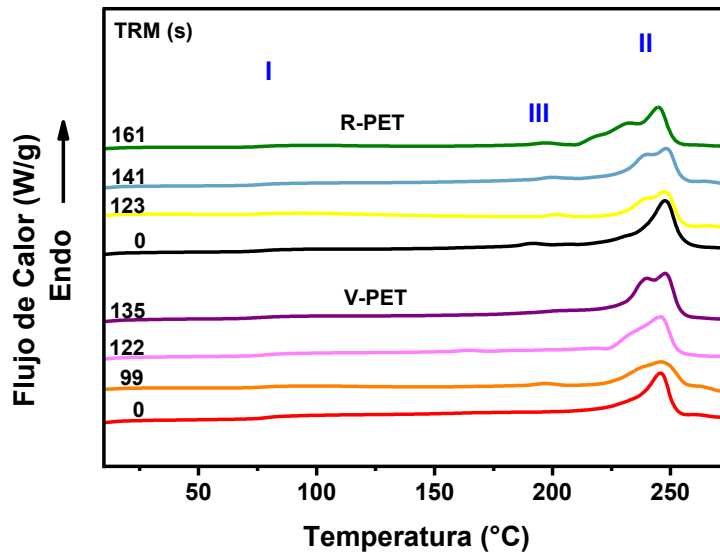


Figura 5. 13. Efecto del TRM sobre las propiedades térmicas del V-PET y R-PET.

Finalmente también se investigó el efecto del TRM sobre las propiedades mecánicas (módulo de Young y porcentaje de elongación en la rotura) del V-PET y R-PET, para lo cual se realizó una prueba de tensión de acuerdo a la norma ASTM D-638 y los resultados se muestran en la **Figura 5.14**.

A pesar de las diferencias significativas que se observaron en η^* , M_n y CC de los V-PET y R-PET procesados a los diferentes TRM, el módulo de Young parece no ser afectado por las condiciones de procesamiento (TRM), ya que en todos los casos se encuentra en un rango de 1200 a 1350 PSI (**Figura 5.14a**).

Por su parte, el porcentaje de elongación a la rotura (**Figura 5.14b**) tampoco varía con el TRM, específicamente en el R-PET, ya que en el V-PET se observa un aumento considerable a 161 s, pasando de aproximadamente 300 % a 123 y 141 s hasta 800 % a 161 s. Sin embargo, esta propiedad presenta una diferencia considerable entre el V-PET y R-PET. De tal forma que, el V-PET se comporta como un material dúctil, registrando valores por encima del 100 % mientras que el R-PET muestra un comportamiento frágil (alrededor de 5 % de elongación, independientemente del TRM).

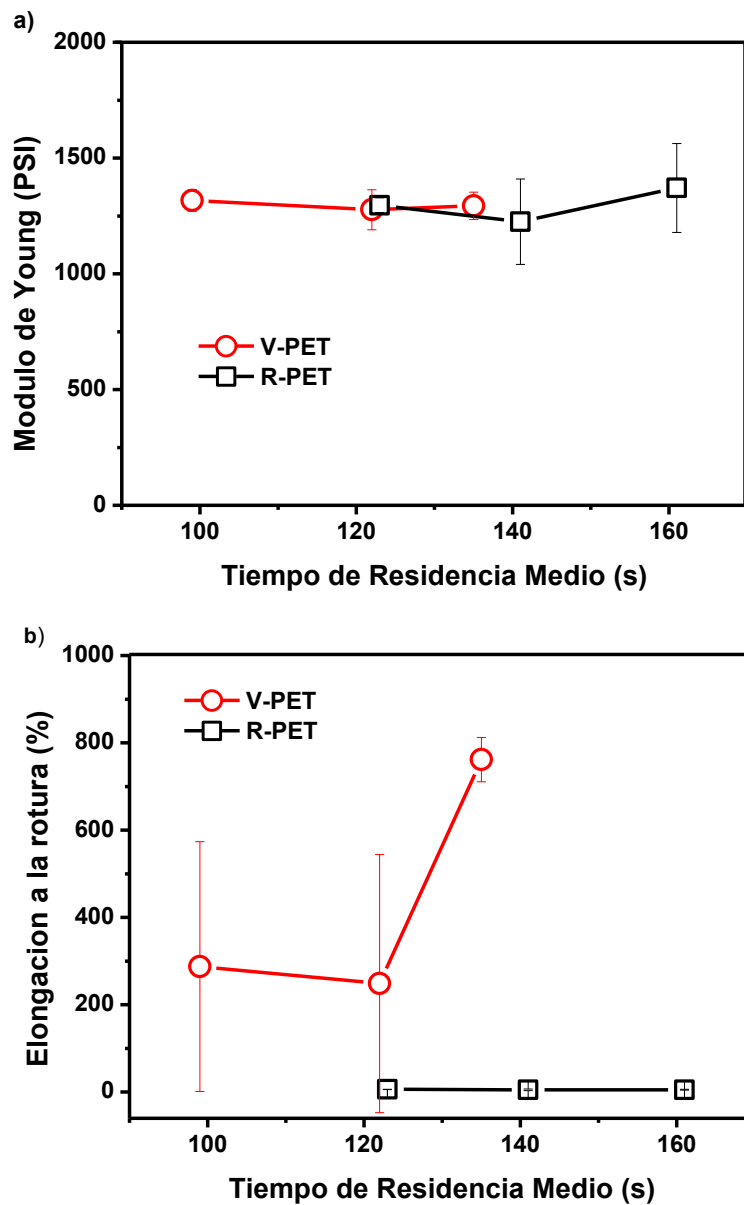


Figura 5. 14. Efecto del TRM sobre las propiedades mecánicas del V-PET y R-PET. **a)** Módulo de Young y **b)** Elongación a la rotura.

5.5 Extensión de cadena del R-PET con MDI y HMDI mediante extrusión reactiva

Con el fin de comparar el efecto del contenido de extensor de cadena bifuncional (Tabla 4.1) en combinación con las condiciones de procesamiento (Tabla 5.2) sobre la extensión de cadena del R-PET, se modificó el R-PET mediante extrusión reactiva y las

muestras obtenidas se evaluaron en términos de viscosidad compleja, peso molecular, contenido de CC y propiedades térmicas y mecánicas.

En la **Figura 5.15** se muestran los resultados correspondientes al análisis reológico de la extensión de cadena del R-PET con HMDI (**Figura 5.15a**) y MDI (**Figura 5.15b**). En las gráficas se muestra nuevamente la caída de η^* que sufre el PET únicamente por efecto de las condiciones de proceso, disminuyendo de aproximadamente 200 Pa·s, hasta valores que oscilan en los 50 Pa·s, en los distintos TRM. Con la adición de los extensores de cadena, se puede observar que ambos tienden a incrementar la η^* del polímero, ya que todas las muestras modificadas reportan η^* por encima de la del material de referencia (MDI 0% o HMDI 0%). Además se observa que este parámetro aumenta prácticamente a medida que se incrementa el contenido de extensor de cadena, en cualquier combinación de concentración y TRM empleados.

Con la adición de HMDI, se observa que a 123 s, la η^* aumenta de forma gradual con el incremento del contenido de extensor de cadena (55, 77, 102 y 124 Pa·s a 0, 1, 1.5 y 2 % de HMDI, respectivamente), mientras que a 141 y a 161 s el aumento no es gradual, ya que en el caso del primero se observa un pequeño cambio entre el 0 y 1 % de HMDI (55 a 84 Pa·s) y un aumento mayor (alrededor de 2 veces con respecto al R-PET de referencia) para el TRM de 161 s. Se aprecia que con 1 % de HMDI, la η^* tiene al mismo valor que a 123 s (77 Pa·s) y en las concentraciones de 1.5 y 2 % de HMDI, se tiene prácticamente la misma η^* (122 Pa·s). Estos resultados presentan una tendencia similar a la observada en las pruebas preliminares, donde se observó que la η^* aumenta a medida que se incrementa el contenido de HMDI (**Figura 5.5**).

En el caso de la extensión de cadena del R-PET con MDI, se observa, con respecto al material de referencia (MDI 0 %), un pequeño incremento de la η^* a 123 s, en las concentraciones de 1 y 1.5 %, aumentando de 55 a 74 y 85 Pa·s respectivamente, sin embargo un incremento más significativo se tiene con el 2 % de MDI, registrando una η^* de 297 Pa·s. En el caso del TRM de 141 s, se observa que con 1 % de MDI, la η^* es ligeramente mayor a la del material de referencia, aumentando de 55 a 67 Pa·s, pero en las concentraciones de 1.5 y 2 %, aumenta su valor aproximadamente dos y tres veces, respectivamente. Sorpresivamente, estos resultados difieren de los observados en las pruebas preliminares, en donde con 1 % de MDI la η^* se iguala a la del R-PET inicial, con 1.5 % de MDI se tiene la mayor η^* , aumentando por encima del material de

referencia y con 2 % de MDI, la η^* disminuye considerablemente, encontrándose incluso por debajo de la correspondiente al 1% de MDI (**Figura 5.5**).

Sin embargo, a pesar de que el HMDI y MDI tienen la facultad de aumentar la η^* del R-PET de referencia, y de que este parámetro aumenta prácticamente a medida que se incrementa el contenido de extensor de cadena, solamente en una de las modificaciones (2% de MDI a 123 s) se supera la η^* del R-PET inicial, mientras que el resto de las muestras no logran alcanzar, al menos, la η^* del R-PET inicial.

Lo anterior sugiere que con la adición de los extensores de cadena, se crea una competencia entre las reacciones de extensión de cadena con las de rompimiento de cadena, las cuales se siguen presentando por efecto del procesamiento. Debido a esto, se puede decir que en las muestras modificadas con HMDI o MDI, donde la η^* resultante se encuentra por debajo de la del R-PET inicial, existe el predominio de las reacciones de rompimiento de cadena sobre las de extensión de cadena, por el contrario en el caso único donde se logra superar la η^* del R-PET inicial, predominan las reacciones de extensión de cadena.

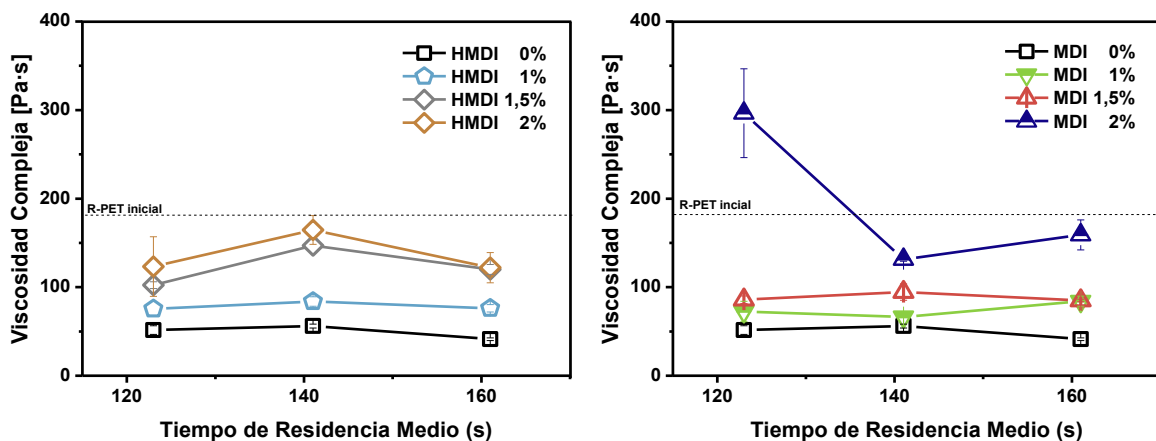


Figura 5. 15. Efecto de la concentración de extensor de cadena y del TRM sobre la viscosidad compleja del R-PET modificado con a) HMDI y b) MDI.

Estos resultados de η^* dan la idea de que, a excepción de la muestra obtenida a 123 s con 2% de MDI, los materiales modificados con ambos extensores de cadena, cuentan con propiedades (peso molecular y/o propiedades mecánicas) inferiores a las del R-PET inicial. Por lo que se llevó a cabo un análisis de GPC.

Los resultados del análisis de GPC se muestran en la **Figura 5.16**, en la que se observan las distribuciones de peso molecular (DPM) de las muestras modificadas con 2 % de MDI y HMDI a los distintos TRM probados y se compara las correspondientes al R-PET y a la del V-PET inicial. Como ya se discutió, existe una marcada diferencia entre la DPM del V-PET inicial y las de los R-PET a distintos TRM (**Figura 5.2 y 5.10**), sin embargo con la adición del 2 % de extensor de cadena, se observa que la DPM se desplaza hacia mayores pesos moleculares, independientemente del TRM. Sin embargo, la DPM de los materiales modificados no sólo se desplaza hacia mayores pesos moleculares, sino que además se sobrepone a la DPM del V-PET inicial. Lo que contrasta con lo observado en el análisis de η^* , donde aparentemente los materiales modificados presentan características moleculares inferiores a las del R-PET inicial (**Figura 5.15**).

Los cromatogramas de la extensión de cadena de R-PET con HMDI (**Figura 5.16a**) se sobrepone al del V-PET con mayor precisión que los correspondientes al MDI (**Figura 5.16b**), en prácticamente todo el rango de peso molecular (1,000-316,000 g/mol), sin embargo, éstos últimos, además de sobrepone con el del V-PET, presentan un ‘hombro’ localizado a pesos moleculares mayores a los del V-PET. Esto sugiere que durante la reacción de extensión de cadena con 2 % de MDI, se generaron fracciones de cadenas poliméricas de alto peso molecular, el cual supera al del PET virgen.

Para apreciar de forma cuantitativa el aumento de peso molecular de las muestras modificadas, en la **Tabla 5.5** se reportan sus valores de \overline{Mn} , y se comparan con el del R-PET a 123, 141 y 161 s, además del R-PET y V-PET inicial (0 s).

Aún con la fracción de cadenas de alto peso molecular, observado en las DPM del MDI, éstas presentan pesos moleculares ligeramente menores a sus correspondientes con HMDI. Analizando los datos, desde el punto de vista de ‘porcentaje de recuperación de \overline{Mn} con respecto al del V-PET’, se tiene que, el \overline{Mn} de estas muestras se recupera en un 94, 96 y 90 % en los TRM de 123, 141 y 161 s, respectivamente. Por su parte las muestras modificadas con HMDI presentan mejores porcentajes de recuperación, particularmente a 123 y 161 s, ya que la muestra obtenida a 141 s, se encuentra en el rango de peso molecular que reportan las muestras con MDI, por lo que su porcentaje de recuperación con respecto al V.PET es de 93 %. Pero, para el caso de la muestra

formulada a 161 s, en la **Tabla 5.5** se aprecia que el \overline{Mn} se acerca considerablemente al del V-PET (técnicamente el Mn del R-PET, bajo estas condiciones, se recupera en un 99 % con respecto al V-PET); más aún, a 123 s, el Mn del material modificado supera ligeramente al del V-PET, de tal forma se recupera en un 103 %.

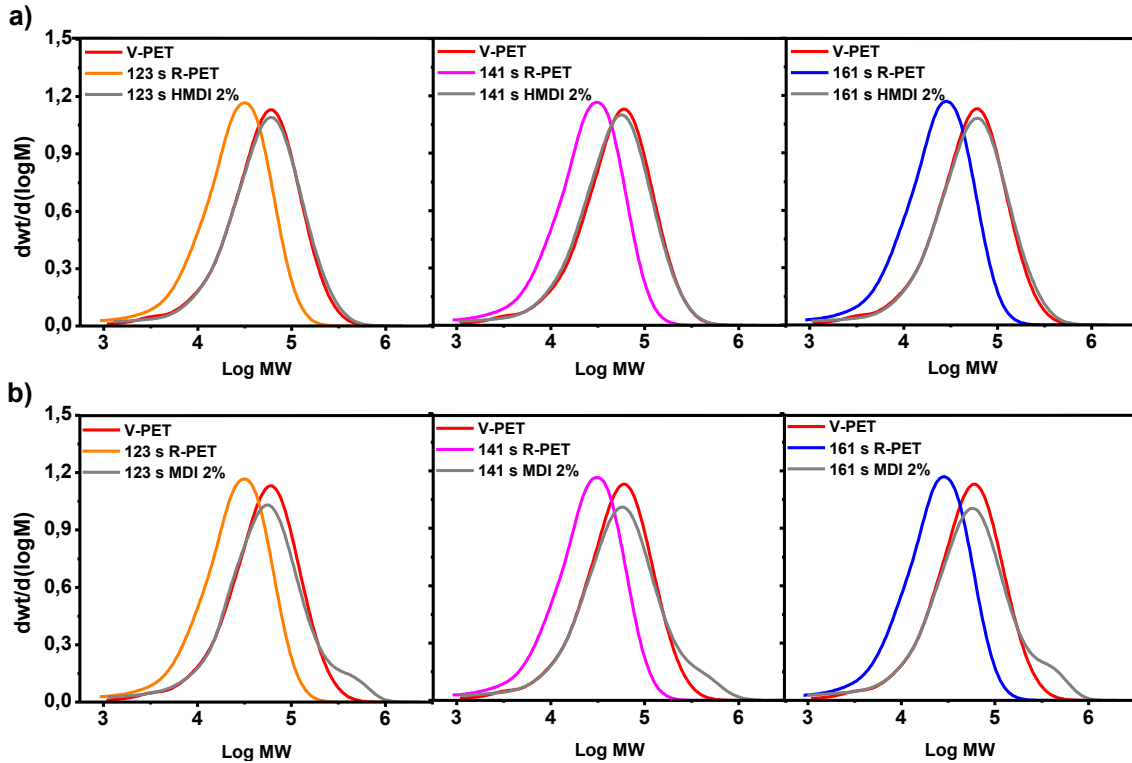


Figura 5. 16. Comparación de las curvas de distribución de peso molecular del V-PET y R-PET a diferentes TRM y R-PET modificado con 2 % wt de extensor de cadena a diferentes TRM a) HMDI y b) MDI.

Tabla 5. 5. Peso molecular en número (\overline{Mn}) del V-PET inicial y del R-PET a diversos TRM sin modificar y modificado con 2 % de MDI y HMDI.

Material	TRM (s)	\overline{Mn} (g/mol)	
		HMDI 2 %	MDI 2 %
V-PET	0	28,096	
	0	18,816	
R-PET	123	15,245	28,832
	141	15,025	26,253
	161	14,235	27,801

En cuanto al IP (**Tabla 5.6**), se puede destacar que los materiales modificados con MDI tienen valores mayores que tanto por el R-PET como por el V-PET, este aumento se atribuye a la formación de la fracción de cadenas de alto peso molecular la cuales se localizan en el ‘hombro’ observado en las curvas de DPM (**Figura 5.16b**).

Tabla 5. 6. Índice de polidispersidad (IP) del V-PET inicial y del R-PET a diversos TRM sin modificar y modificado con 2 % wt de MDI y HMDI.

Material	TRM (s)	IP (M_w/M_n)		
		MDI 0 %	HMDI 2 %	MDI 2 %
V-PET	0	2.45		
	0	2.26		
R-PET	123	2.18	2.54	3.34
	141	2.18	2.56	3.42
	161	2.13	2.66	3.62

Contrario a lo observado en lo análisis de η^* , en donde aparentemente los materiales modificados no superan el peso molecular del R-PET inicial (**Figura 5.15**), los resultados de GPC indican que se llevó a cabo exitosamente, la extensión de cadena del R-PET inicial, con ambos extensores de cadena, adquiriendo valores de M_n , incluso mayores al del PET virgen.

Como ya se mencionó el CC es un parámetro que permite monitorear el rompimiento de cadena del R-PET, por lo que también es útil para monitorear el proceso contrario (extensión de cadena). En este estudio se llevó a cabo el análisis de CC de todas las muestras modificadas y los resultados se muestran en la **Figura 5.17** y se compara con el CC del R-PET en sus distintos TRM (representados en las gráficas como HMDI 0 % o MDI 0 %). De acuerdo a los resultados, la mayoría de las muestras modificadas presentan menor CC con respecto al R-PET, particularmente a TRM de 141 y 161 s, siendo en éste último donde se observa una disminución más significativa [aproximadamente el 50 % tanto con HMDI (**Figura 5.14a**) como con MDI (**Figura 5.17b**)].

Sin embargo, a 123 s se observa que el CC no disminuye sino que aumenta, específicamente con HMDI, en todas las concentraciones utilizadas, y con 1% de MDI.

Dicho comportamiento puede explicarse bajo el hecho de que, los grupos diisocianatos reaccionan preferentemente con los grupos hidroxilos del PET (Torres 2001), de tal forma que, de acuerdo los resultados, se puede decir que a bajos TRM el extensor de cadena no se consume con los grupos ácidos, sino con los grupos OH del PET. Mientras que a mayores TRM, en donde hay mayor disposición de grupos carboxílicos (consecuencia de las ramificaciones con terminaciones ácidas de las cadenas de R-PET), se incrementa en gran medida la posibilidad de que el extensor de cadena reaccione con los grupos ácidos además de los hidroxilos, particularmente a 161 s.

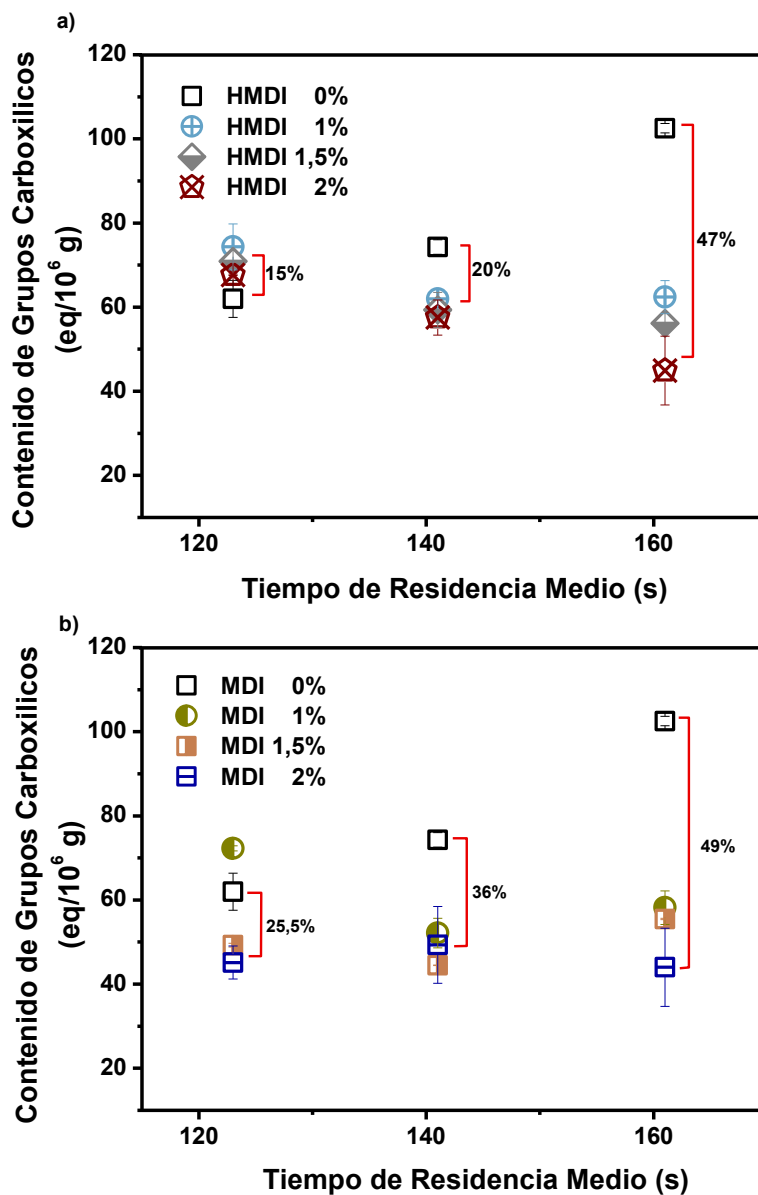


Figura 5. 17. Contenido de grupos carboxílicos del R-PET modificado con distintas concentraciones de a) HMDI y b) MDI, a diferentes TRM.

Por otro lado, los resultados del análisis térmico muestran las transiciones características del PET (Torres 2000; Awaja 2004), de tal forma que la extensión de cadena con MDI o HMDI, no generan cambio significativo en las propiedades térmicas del polímero (**Figura 5.18**), por lo que se pueden identificar tanto la T_g y la T_m a aproximadamente 80 y 250 °C, respectivamente.

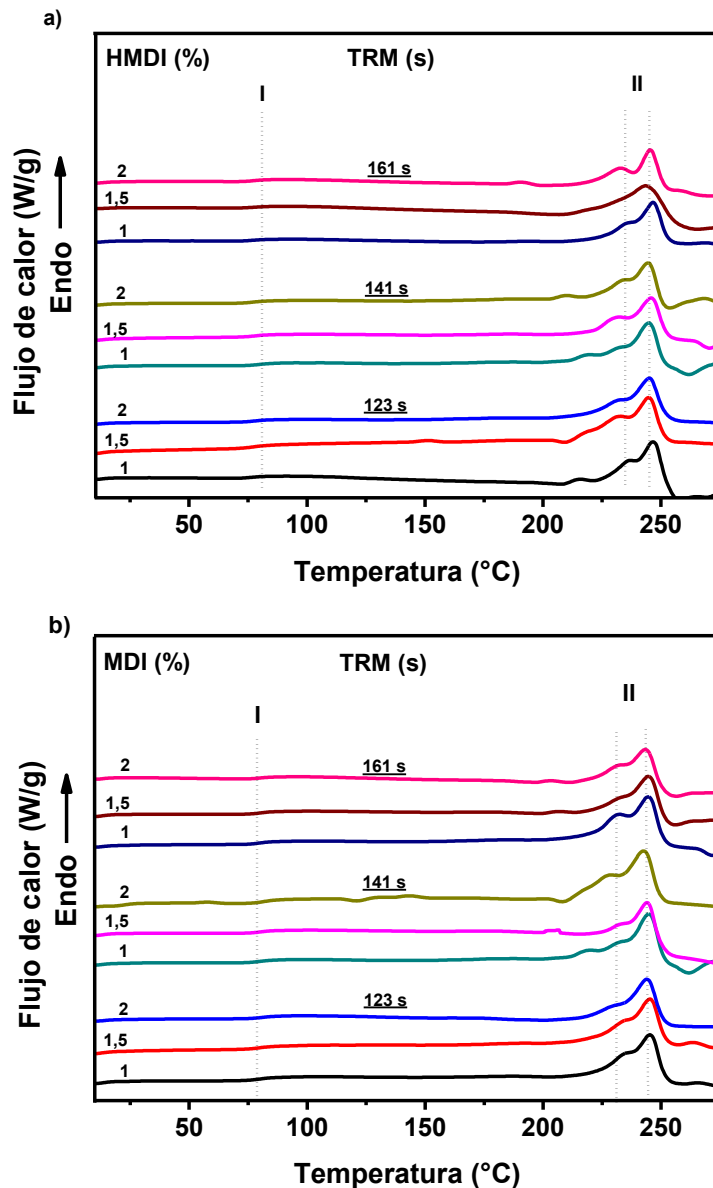


Figura 5. 18. Efecto del contenido de extensor de cadena (% wt) y del TRM (s) sobre las transiciones térmicas del R-PET modificado con a) HMDI y b) MDI.

En cuanto a las propiedades mecánicas, los materiales modificados no presentan un cambio significativo en el módulo de Young comprado con el R-PET ya que en todos los casos se obtiene un valor alrededor de 1250 PSI (**Figura 5.19**).

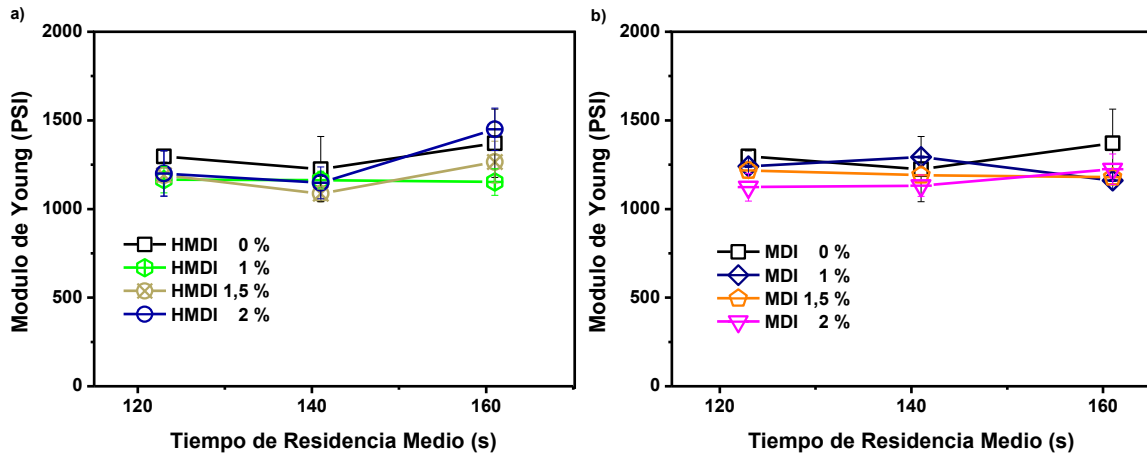


Figura 5. 19. Efecto del contenido de extensor de cadena (% wt) y del TRM (s) sobre el Módulo de Young del R-PET modificado con **a)** HMDI y **b)** MDI.

A diferencia del módulo de Young, ambos extensores de cadena contribuyen para elevar la elongación a la rotura del R-PET (**Figura 5.20**). Para el caso del HMDI, se observa que a 123 y 141 s, el % de elongación tiende a aumentar conforme se incrementa la concentración de extensor, sin embargo en todos los casos, es ligeramente mayor a 123 s. En cuanto al TRM de 161 s, se observa que la concentración de 1 y 2 % tienen el mismo porcentaje de elongación (aproximadamente 200 %), mientras con 1.5 % se obtiene alrededor de 300 %.

Para el MDI, en la concentración del 1 %, la elongación aumenta de 5 a 100 % en el TRM de 123 s, sin embargo a 141 y 161 s, la elongación se duplica, llegando a 200 %. Un aumento más significativo se observa con 1.5 % a 123 s registrando alrededor de 400 % de elongación, pero al aumentar el TRM la elongación disminuye drásticamente llegando a valores cercanos a los del material de referencia (MDI 0 %). Con el 2 % de MDI, nuevamente se observa un incremento considerable (~300 %) a 123 s, sin

embargo, disminuye hasta aproximadamente 200 % en los TRM de 141 y 161 s, de tal forma que obtiene una elongación similar a la del 1% en los dos mayores TRM.

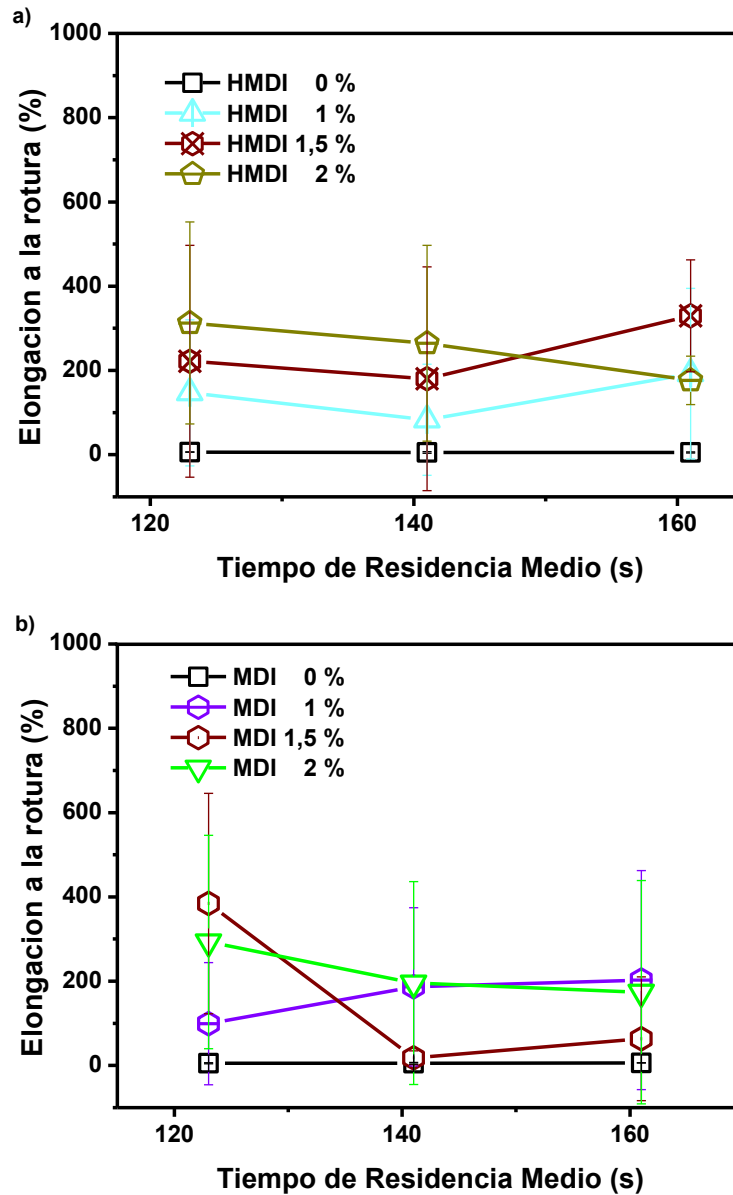


Figura 5. 20. Efecto del contenido de extensor de cadena (%) y del TRM (s) sobre el porcentaje de elongación a la rotura del R-PET modificado con a) HMDI y b) MDI.

Lo anterior indica que con ambos extensores de cadena, en la mayoría de las combinaciones de concentración y condiciones de proceso, se logró obtener un material dúctil a partir de uno completamente frágil (R-PET).

En resumen, el HMDI y MDI, tienen la facultad de reaccionar con los grupos terminales del PET, llevando a cabo de forma exitosa la extensión de cadena del polímero mediante extrusión reactiva. Pese a lo observado en η^* donde, aparentemente, en mayoría de los casos se obtienen materiales con viscosidades inferiores a las del R-PET de inicial, la extensión de cadena se evidenció en base a la disminución del CC y con el aumento del % de elongación en la rotura, donde se logra incrementar la resistencia del material debido al aumento de peso molecular. También se evidencia la extensión de cadena con el aumento del peso molecular del R-PET modificado, el cual supera sustancialmente los valores del R-PET inicial e incluso, en algunos casos, logra superar los del V-PET.

VI. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto del TRM sobre la estructura y propiedades reológicas y mecánicas del PET. De forma general se encontró que al aumentar el TRM disminuyen la η^* y el \overline{Mn} del PET a medida que debido a un mayor rompimiento de cadena. El rompimiento de cadena trajo como consecuencia el aumento de CC, aunque no tuvo un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas. Un análisis detallado del CC, dejó ver que el CC medido experimentalmente mostró diferencias importantes con respecto al calculado teóricamente. Por una parte, se encontró que el CC experimental del V-PET es 40% menor que el calculado, en el cual se considera que el PET es una cadena lineal de peso molecular \overline{Mn} con un extremo ácido y otro hidroxilo. Por otra parte, se mostró que después de varios ciclos de procesamiento el CC experimental del R-PET puede igualarse con el teórico (TRM = 123 s), e incluso superarlo casi en 50% a TRM = 161 s. Estos resultados permitieron postular que, además de la formación de cadenas lineales de menor \overline{Mn} durante el rompimiento de cadena hidrolítico, se presenta un fenómeno de formación de ramificaciones con terminación ácido durante el proceso de extrusión debido al rompimiento térmico del PET. La formación de ramificaciones de terminación ácido se intensifica a medida que aumenta el TRM.

En el caso de la extensión de cadena del R-PET, se analizaron los efectos combinados del tipo y contenido de extensor de cadena y TRM sobre la η^* , el peso molecular, el CC y las propiedades mecánicas. El análisis de la η^* muestra que este parámetro aumenta conforme se incrementa el contenido de extensor de cadena, independientemente del tipo de extensor de cadena y del TRM empleado. Sin embargo, a excepción del R-PET formulado con 2 % de MDI a 123 s, las muestras modificadas con los diferentes extensores de cadena no alcanzan a superar la η^* del R-PET inicial, el cual es aproximadamente el 20% de la η^* del V-PET. Esto pudo sugerir el predominio de las reacciones de rompimiento de cadena sobre las de extensión de cadena. Los resultados de η^* contrastan con los mostrados por las pruebas de GPC y propiedades mecánicas, los cuales indican que la extensión de cadena del R-PET se logró con éxito. Los valores de Mn de los R-PET modificados con 2 % de HMDI (en promedio 27,000 g/mol) y de MDI (en promedio 26,000 g/mol) son muy similares al \overline{Mn} del V-PET

(28,096 g/mol) y muy superiores al \overline{Mn} del R-PET de inicial (18,816 g/mol). Además, los R-PET preparados con 2% de MDI muestran una fracción de moléculas de PET de peso molecular muy superior a las del V-PET. Con respecto a las propiedades de tensión, el V-PET mostró un comportamiento dúctil mientras que los R-PET procesados sin extensor de cadena se caracterizaron por presentar un comportamiento frágil independientemente de los TRM. El comportamiento frágil de los R-PET fue progresivamente cambiando de frágil a dúctil a medida que aumentó el contenido de extensor de cadena hasta llegar valores promedio superiores a 200% de elongación a la rotura para las muestras preparadas con 2% de extensor de cadena.

Desde el punto de vista de aplicación y bajo las condiciones específicas con las que se realizaron los experimentos de extensión de cadena del R-PET, se concluye que las mejores propiedades se logran utilizando 2% de HMDI y de MDI y procesando los materiales a TRM de 161 y 141 s, respectivamente.

VII. TRABAJO A FUTURO

Para complementar los estudios realizados, se propone lo siguiente para futuros proyectos.

- Determinar el efecto del contenido de humedad del PET antes de ser sometido a cualquier procesamiento, de esta forma se podrá tener la certeza del mecanismo de rompimiento de cadena que se llevará a cabo durante el proceso.
- Estudiar otros protocolos de la adición de los extensores de cadena al R-PET para asegurar que todo el extensor de cadena participe en la reacción.
- Estudiar por diversas técnicas de caracterización la formación de ramificaciones durante el reprocesamiento del PET.

VIII. REFERENCIAS

- Achillias, D. S., Karayannidis G. P. (2004). "The chemical recycling of PET in the framework of sustainable development." Water, Air, and Soil Pollution: **4**: 385–396.
- Al-Salem, S. M., Lettieri P., Baeyens J. (2010). "The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals." Progress in Energy and Combustion Science **36**: 103-129.
- Allen, N. S., Edge M., Mohammandian M. (1994). "Physicochemical aspects of the environmental deradation of poly(ethylene terephthalate)." Polymer Degradation and Stability **43**: 229-237.
- Assadi, R., Colin X., Verdu J. (2004). "Irreversible structural changes during PET recyclin by extrusion." Polymer **45**: 4403-4412.
- Awaja, F., Daver F., Kosior E. and Cser F. (2004). "The efect of chain extension on the thermal behaviour and crystallinity of reactive extruded recycled PET." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **78**: 865-884.
- Awaja F, D. F. (2005). "Recycling of PET." Europena Polymer Journal **41**: 1453-1477.
- Awaja, F. P. D. (2005). "Recycling of PET." Europena Polymer Journal **41**: 1453-1477.
- Bell, J. P. M. T. (1969). Journal Polymer Science.
- Bikiaris, D., Karayannidis GP. (1999). "Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT. ." polymer Degradation and Stability **63**: 213-218.
- Bikiaris, D. N. a. K. P. G. (1996). "Chain extender of polyesters PET and PBT with two new diimidodiespoxides. II." Journal of Polymer Science: Part A: Polymr Chemistry **34**: 1337-1342.
- Buxbaum, L. H. (1968). "The Degradation of Poly(ethylene terephthalate)." Angewandte Chemie (International Edition) **3**: 182-190.
- Crawford, R. J. (1998). Plastics enginnering Oxford, UK, Butterwork-Heinemann.

Edge, M., Hayes M., Mohammadian M., Allen N.S., and Jewitt T. S. (1991). "Aspects of Poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation." Polymer Degradation and Stability **32**: 131-153.

Frame, N. D., Ed. (1994). Operational characteristics of the co-rotating twin-screw extruder. In The Technology of Extrusion Cooking, ed. N.D. Frame. Blackie Academic and Professional. Glasgow. pp. 1-51.

Goje, A. S. (2005). "Recycling of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) with Naphthalene and Neutral Water." Polymer-Plastics Technology and Engineering. **44**: 1631–1643.

Goodman, I., and Nesbitt B. F. (1960). "The structures and reversible polymerization of cyclic oligomers from poly(ethylene terephthalate)." Polymer **1**: 384-396.

Ha, W. S., and Choun Y. K. (1979). "Kinetic studies on the formation of cyclic oligomers in poly(ethylene terephthalate)." Polymer Chemistry **17**: 2103-2118.

Haralabakopoulos, A. A., Tsiourvas D. and Paleosc M. (1999). "Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides." Journal of Applied Polymer Science **71**: 2121–2127

Inata, H. a. M. S. (1985). "Chain extenders for polyesters. I. Addition-type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters." Journal of Applied Polymer Science **30**: 3325-3337.

Inata, H. a. M. S. (1986). "Chain extenders for polyester. II. Reactivities of carboxyl-addition-type chain extenders; bicyclic-imino-ethers." Journal of Applied Polymer Science **32**: 5193-5202.

Inata, H. a. M. S. (1987). "Chain extenders for polyesters. IV. Properties of the polyesters chain-extended by 2,Z'-bis(2-oxazoline)." Journal of Applied Polymer Science **33**: 3069-3079

Jacques, B. D. J. a. L. R. (1996). "Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing fo poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends: influence on polyester molecular structure and thermal behavior." Polymer **37**: 1189-1200.

Karayannidis, G. P., Psalida E. A. (2000). "Chain Extension of Recycled Poly(ethylene terephthalate) with 2,2'-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline)." Journal of Applied Polymer Science **77**: 2206–2211.

Kilinç, S., İyim T. B., Emik S & Özgümüş S. (2005). "Recycling of Waste PET: Usage as Secondary Plasticizer for PVC." Polymer-Plastics Technology and Engineering **44**: 1379–1388.

Kumar, A. G. M. G. (2006). "Digital image processing for measurement of residence time distribution in a laboratory extruder." Journal of Food Engineering **75**: 237-244.

Mountaudo, G., Puglisi C. and Samperi F. (1993). "Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT." Polymer Degradation and Stability **42**: 13-28.

Navarro, R., Ferrándiz S., López J. and Seguí V. J. (2008). "The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate." Journal of Materials Processing Technology **195**: 110–116.

Nicoletta, C., PO R., Giannotta G., Occhiello E., Garbassi F. and Messina G. (1993). "Chain Extension of Recycled Poly(ethylene terephthalate) with 2,2'-Bis(2-oxazoline)." Journal of Applied Polymer Science **50**: 1501-1509.

Odian, G. (2004). Principles of Polymerization, Fourth Edition. WILEY-INTERSCIENCE. United States of America, John Wiley & Sons, Inc.

Olabisi, O. (1997). Handbook of thermoplastics. New York, USA:, Marcel Dekker Inc.

Paci, M., La Mantia F.P. (1998). "Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate)." Polymer Degradation and Stability **61**: 417-420.

Paszun, D., Szychaj T. (1997). "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)." Industrial & Engineering Chemistry Research **36**: 1373-1383.

Peebles, L. H., Jr., Huffman M. W. and Ablett C. T. (1969). "Isolation and identification of the linear and cyclic oligomers of poly(ethylene terephthalate) and the mechanism of cyclic oligomer formation." Polymer Chemistry **7**: 479-496.

Pohl, A. H. (1954). "Determination of Carboxyl End Groups in Polyester, Polyethylene Terephthalate." Analytical Chemistry **26**: 1614-1616.

Raffa, P., Coltelli M.B., Savi S., Bianchi S. and Castelvetro V. (2012). "Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study." Reactive & Functional Polymers **72**: 50-60.

Reis, J. M. L., Chianelli-Junior R., Cardoso J.L. and Marinho F.J.V. (2011). "Effect of recycled PET in the fracture mechanics of polymer mortar." Construction and Building Materials **25**: 2799–2804.

Rosato, D. R. D. V. a. R. M. G. (2000). Injection Molding Handbook. Norwell Massachusetts, Kluwer Academic Publishers.

Ross, S. D., Coburn E. R., Leach W. A. and Robinson W. B. J. (1954). "Isolation of a cycle trimer from polyethylene terephthalate film." Journal Polymer Science **13**: 406-407.

Sammon, C., Yarwood J., Everall N. (2000). "An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films." Polymer Degradation and Stability **67**: 149-158.

Shena, L., Worrellb E., Patela M. K. (2010). "Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling." Resources, Conservation and Recycling **55**: 34–52.

Susheng, T., Aihua S., Weihua L., Enle Z. (2000). "New insight melting and crystallization behavior in semicrystalline poly(ethylene terephthalate)." Journal of Polymer Science: Part B: Polymr Physics **38**: 53-60.

Torres, N., Robin J.J. and Boutevin B. (2000). "Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding." Europeana Polymer Journal **36**: 2075-2080.

Torres, N., Robin J.J. and Boutevin B. (2001). "Chemical modification of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing." Journal of Applied Polymer Science **79**: 1816–1824

Viana, M. E., Riul A., Carvalho G.M., Rubira A.F. and Muniz E.C. (2011). "Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction." Chemical Engineering Journal **173**: 210– 219.

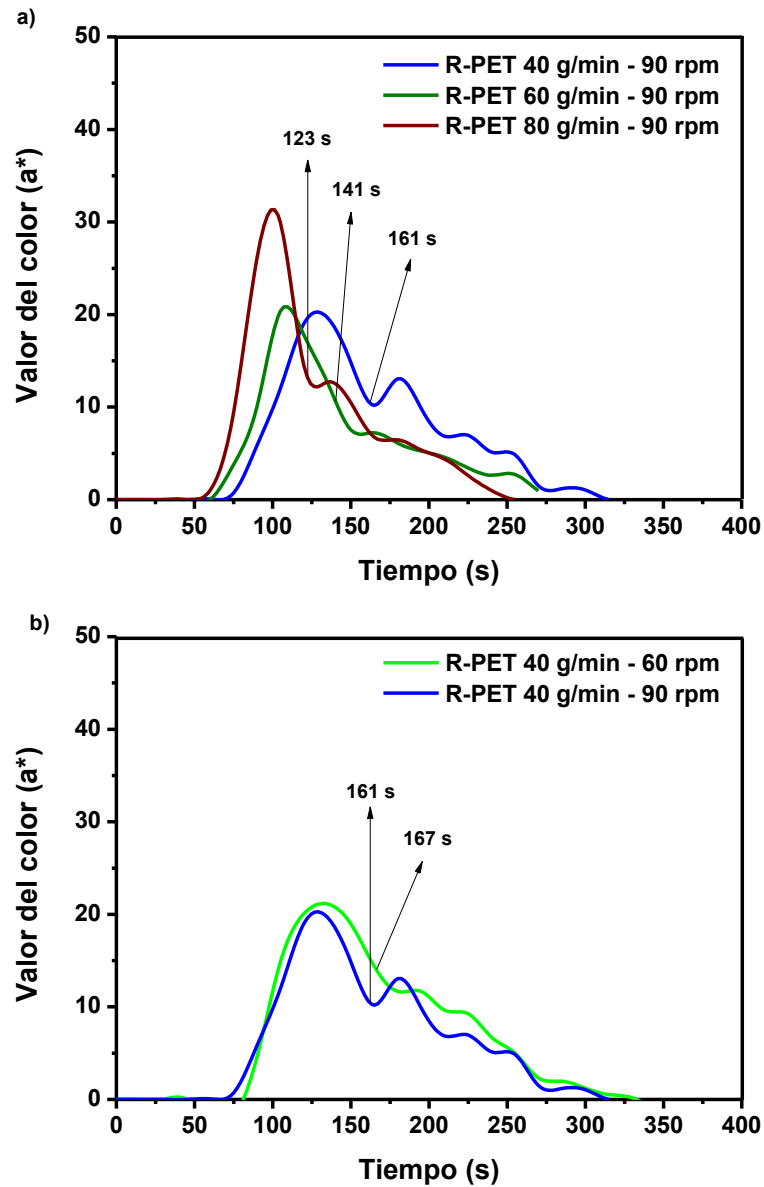
Xanthos, M. (1992). ReactiveExtrusion: Principles and Practice. Munich.

Yoshioka, T., Motoki, T. and Okuwaki, A. (2001). "Kinetics of hydrolysis of PET powder in sulfuric acid by a modified shrinking core model." Ind. Eng. Chem. Res. **40**(75-79).

Zimmermann, H. (1984). "Degradation and stabilization of polyesters." Developments in polymer degradation **5**: 79-119.

ANEXOS

Anexo 1. Tiempo de residencia medio (TRM)



Anexo 1. Distribución del Tiempo de Residencia (DTR) del R-PET a distintas condiciones de procesamiento. a) Efecto del flujo de alimentación (g/min) y b) Efecto de la velocidad del husillo (rpm).

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2. 1. UNIDAD REPETITIVA DEL PET.	4
FIGURA 2. 2. OBTENCIÓN INDUSTRIAL DEL PET.	4
FIGURA 2. 3. ESCISIÓN DE CADENA POR HIDRÓLISIS.....	8
FIGURA 2. 4. ESCISIÓN TÉRMICA MEDIANTE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO O RE-ARREGLO DEL GRUPO ÉSTER.	8
FIGURA 2. 5. ESCISIÓN TÉRMICA MEDIANTE LA FORMACIÓN DE OLIGÓMEROS CÍCLICOS.	9
FIGURA 2. 6. CLASIFICACIÓN DE LAS FORMAS DE RECICLADO DEL PET.....	10
FIGURA 2. 7. PROCESO DEL RECICLAJE MECÁNICO DEL PET.	11
FIGURA 2. 8. CLASIFICACIÓN DEL RECICLAJE QUÍMICO DEL PET.....	12
FIGURA 2. 9. METANÓLISIS DEL PET	12
FIGURA 2. 10. HIDRÓLISIS ÁCIDA DEL PET.	13
FIGURA 2. 11. GLICÓLISIS DEL PET.	14
FIGURA 2. 12. REACCIÓN DE EXTENSIÓN DE CADENA DE PET CON GRUPOS BIS-OXAZOLINA.	17
FIGURA 2. 13. REACCIÓN ENTRE EL PET Y GRUPOS ANHÍDRIDOS.	17
FIGURA 2. 14. REACCIÓN DE EXTENSIÓN DE CADENA DE PET CON GRUPOS EPÓXIDOS. A) REACCIÓN CON GRUPOS CARBOXÍLICOS, B) REACCIÓN CON GRUPOS HIDROXILOS Y C) REACCIÓN SECUNDARIA DE TRANS-ESTERIFICACIÓN.	18
FIGURA 2. 15. REACCIÓN DE EXTENSIÓN DE CADENA DE PET CON GRUPOS DIISOCIANATOS, A) REACCIÓN CON GRUPOS HIDROXILO Y B) REACCIÓN CON GRUPOS CARBOXÍLICOS.	19
FIGURA 4. 1. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS EXTENSORES BIFUNCIONALES A) 4,4'- METILENBISFENILISOCIANATO (MDI) Y B) HEXAMETILENDIISOCIANATO (HMDI).....	25
FIGURA 4. 2. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS EXTENSORES DE CADENA POLIFUNCIONALES A) MMA-GMA B) SMA 1000 Y C) SMA 2000.	26
FIGURA 4. 3. TÉCNICAS PARA DETERMINAR TIEMPO DE RESIDENCIA DEL V-PET Y R-PET.	29
FIGURA 4. 4. TÉCNICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DEL V-PET, R-PET Y R-PET MODIFICADO POR EXTRUSIÓN REACTIVA.	30
FIGURA 5. 1. VISCOSIDAD COMPLEJA DE V-PET Y R-PET. $\Omega = 1-100$ RAD/S.	33
FIGURA 5. 2. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR DE V-PET Y R-PET.....	34
FIGURA 5. 3. CONTENIDO DE GRUPOS CARBOXÍLICOS DEL V-PET Y R-PET.	35
FIGURA 5. 4. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL V-PET Y R-PET.....	36
FIGURA 5. 5. VISCOSIDAD COMPLEJA DEL R-PET A $\Omega = 1$ RAD/S, MODIFICADO CON DIFERENTE CONTENIDO (% WT) DE EXTENSORES DE CADENA BIFUNCIONALES (MDI Y HMDI).	37
FIGURA 5. 6. VISCOSIDAD COMPLEJA DEL R-PET A $\Omega = 1$ RAD/S, MODIFICADO CON DIFERENTE CONTENIDO (% WT) DE EXTENSORES DE CADENA POLIFUNCIONALES.	39
FIGURA 5. 7. DISTRIBUCIÓN DEL TIEMPO DE RESIDENCIA (DTR) DEL V-PET A DISTINTAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO. A) EFECTO DEL FLUJO DE ALIMENTACIÓN (G/MIN) Y B) EFECTO DE LA VELOCIDAD DEL HUSILLO (RPM).....	40
FIGURA 5. 8. EFECTO DEL TRM SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD COMPLEJA DEL PET. A) V- PET Y B) R-PET. RANGO DE PRUEBA DE 1 A 100 RAD/S.....	42
FIGURA 5. 9. EFECTO DEL TRM SOBRE LA VISCOSIDAD COMPLEJA A $\Omega = 1$ RAD/S DEL V-PET Y R-PET.	43
FIGURA 5. 10. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR DEL R-PET A DIFERENTES TRM.	44
FIGURA 5. 11. EFECTO DEL TRM SOBRE EL CONTENIDO DE GRUPOS CARBOXÍLICOS DEL V-PET Y R-PET. 45	45
FIGURA 5. 12. MECANISMO GENERAL DE ROMPIMIENTO DE CADENA DE PET Y FORMACIÓN DE RAMIFICACIONES; A) GRUPOS TERMINALES DE LAS CADENAS DE PET FORMADOS DURANTE LA POLIMERIZACIÓN, B) ROMPIMIENTO DE CADENA HIDROLÍTICO, C) ROMPIMIENTO DE CADENA TÉRMICO,	45

D) FORMACIÓN DE RAMIFICACIONES CON TERMINACIÓN ÁCIDO DURANTE EL REPROCESADO EN FUNDIDO.....	48
FIGURA 5. 13. EFECTO DEL TRM SOBRE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DEL V-PET Y R-PET.....	49
FIGURA 5. 14. EFECTO DEL TRM SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL V-PET Y R-PET. A) MÓDULO DE YOUNG Y B) ELONGACIÓN A LA ROTURA.	50
FIGURA 5. 15. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE EXTENSOR DE CADENA Y DEL TRM SOBRE LA VISCOSIDAD COMPLEJA DEL R-PET MODIFICADO CON A) HMDI Y B) MDI.....	52
FIGURA 5. 16. COMPARACIÓN DE LAS CURVAS DE DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR DEL V-PET Y R-PET A DIFERENTES TRM Y R-PET MODIFICADO CON 2 % WT DE EXTENSOR DE CADENA A DIFERENTES TRM A) HMDI Y B) MDI.	54
FIGURA 5. 17. CONTENIDO DE GRUPOS CARBOXÍlicos DEL R-PET MODIFICADO CON DISTINTAS CONCENTRACIONES DE A) HMDI Y B) MDI, A DIFERENTES TRM.....	56
FIGURA 5. 18. EFECTO DEL CONTENIDO DE EXTENSOR DE CADENA (% WT) Y DEL TRM (S) SOBRE LAS TRANSICIONES TÉRMICAS DEL R-PET MODIFICADO CON A) HMDI Y B) MDI.	57
FIGURA 5. 19. EFECTO DEL CONTENIDO DE EXTENSOR DE CADENA (% WT) Y DEL TRM (S) SOBRE EL MÓDULO DE YOUNG DEL R-PET MODIFICADO CON A) HMDI Y B) MDI.	58
FIGURA 5. 20. EFECTO DEL CONTENIDO DE EXTENSOR DE CADENA (%) Y DEL TRM (S) SOBRE EL PORCIENTO DE ELONGACIÓN A LA ROTURA DEL R-PET MODIFICADO CON A) HMDI Y B) MDI.....	59
ANEXO 1. DISTRIBUCIÓN DEL TIEMPO DE RESIDENCIA (DTR) DEL R-PET A DISTINTAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO. A) EFECTO DEL FLUJO DE ALIMENTACIÓN (G/MIN) Y B) EFECTO DE LA VELOCIDAD DEL HUSILLO (RPM).....	69

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2. 1. TIPOS DE REACCIONES QUÍMICAS REALIZADAS POR EXTRUSIÓN REACTIVA.....	19
TABLA 2. 2. CONDICIONES DE PROCESO UTILIZADAS EN LA EXTENSIÓN DE CADENA DE R-PET.....	21
TABLA 4. 1. CONTENIDO DE EXTENSOR DE CADENA BIFUNCIONAL Y POLIFUNCIONAL PARA LA EXTENSIÓN DE CADENA DE R-PET.	27
TABLA 4. 2. CONDICIONES DE PROCESAMIENTO PARA DETERMINAR TRM DEL V-PET Y R-PET.	28
TABLA 5. 1. PESO MOLECULAR E ÍNDICE DE POLIDISPERSIDAD (IP) DEL V-PET Y R-PET.	35
TABLA 5. 2. TRM DEL V-PET Y R-PET CORRESPONDIENTES A DISTINTAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO.....	41
TABLA 5. 3. PESO MOLECULAR (<i>M_n</i>) E ÍNDICE DE POLIDISPERSIDAD (IP) DEL R-PET A DIFERENTES TRM.44	
TABLA 5. 4. CONTENIDO DE GRUPOS CARBOXÍlicos DEL V-PET DE REFERENCIA Y R-PET A DIFERENTES TRM, OBTENIDOS TEÓRICA Y EXPERIMENTALMENTE.....	47
TABLA 5. 5. PESO MOLECULAR EN NÚMERO (<i>M_n</i>) DEL V-PET INICIAL Y DEL R-PET A DIVERSOS TRM SIN MODIFICAR Y MODIFICADO CON 2 % DE MDI Y HMDI.....	54
TABLA 5. 6. ÍNDICE DE POLIDISPERSIDAD (IP) DEL V-PET INICIAL Y DEL R-PET A DIVERSOS TRM SIN MODIFICAR Y MODIFICADO CON 2 % WT DE MDI Y HMDI.	55

