



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**

**TESIS**

**Modificación química de lajas de vidrio y modificación por glicólisis de PET vía extrusión reactiva para el desarrollo de compuestos.**

Presentada por:

**M.C. Jesús Daniel Estrada Flores**

Para obtener el grado de:

**DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

Asesor:

**Dr. Francisco Javier Rodríguez González**

Saltillo Coahuila, octubre de 2021.



Saltillo, Coahuila a 23 de agosto de 2021

**Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros**

**Coordinación de Posgrado  
Presente**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por JESÚS DANIEL ESTRADA FLORES titulado Modificación química de lajas de vidrio y modificación por glicólisis de PET vía extrusión reactiva para el potencial desarrollo de compuestos de PET/Partículas de vidrio, el cual fue presentado el día 16 de agosto de 2021, 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**

Dra. Odilia Pérez Camacho  
Presidente

Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga  
Secretario

Dr. Rafael Aguirre Flores  
Primer Vocal

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano  
Segundo Vocal

Dra. María Cristina Kantun Uicab  
Tercer Vocal

**Vo. Bo. de los Asesores**

Dr. Francisco J. Rodríguez González

Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal



**2020**  
LEONA VICARIO

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: JESÚS DANIEL ESTRADA FLORES FIRMA 

TITULO: "Modificación química de lascas de vidrio y modificación por glicólisis de PET vía extrusión reactiva para el potencial desarrollo de compuestos de PET/Partículas de vidrio",

ASESORES: Dr. Francisco Javier Rodríguez González FIRMA 

Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal 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 16 de Agosto de 2021

  
Sello de la Institución

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

Saltillo, Coahuila a 23 de agosto de 2021

**Modificación química de lajas de vidrio y modificación por glicólisis de PET vía extrusión reactiva para el potencial desarrollo de compuestos de PET/Partículas de vidrio**

Coordinación de Posgrado  
 Presenta:

**Presentada por:**

Por este conducto nos permitimos informarle que, el documento de tesis preparado por **JESÚS DANIEL ESTRADA FLORES** titulado **Modificación química de lajas de vidrio y modificación por glicólisis de PET vía extrusión reactiva para el desarrollo de compuestos de PET/Partículas de vidrio**, el cual fue presentado el día 10 de agosto de 2021, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento se encuentre a la versión final del documento de tesis.

**Para obtener el grado de:**

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

Atentamente,

**Asesorado por:**

**Dr. Francisco Javier Rodríguez González**  
**Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal**

**SINODALES**

**Dra. Odilia Pérez Camacho**  
 Presidente

**Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga**  
 Secretario

**Dr. Rafal Aguirre Flores**  
 Primer Vocal

**Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano**  
 Segundo Vocal

**Dra. María Cristina Kantun Uicab**  
 Tercer Vocal

Saltillo, Coahuila

Agosto, 2021

*Sánchez*



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Modificación química de lajas de vidrio y modificación por glicólisis de PET  
vía extrusión reactiva para el potencial desarrollo de compuestos de  
PET/Partículas de vidrio**

***Presentada por:***

**JESÚS DANIEL ESTRADA FLORES**

***Para obtener el grado de:***

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

***Asesorado por:***

**Dr. Francisco Javier Rodríguez González  
Dr. Mario Humberto Gutiérrez Villarreal**

**Saltillo, Coahuila**

**Agosto, 2021**

## **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 16 de agosto de 2021

  
JESÚS DANIEL ESTRADA FLORES

Nombre y Firma

---

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por permitirme vivir hasta este día, guiarme a lo largo de mi vida y darme la fuerza para seguir en momentos de debilidad.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Doctorado.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada, por todas las facilidades para la realización del presente proyecto de investigación.

Al personal del departamento de Procesos de transformación, en especial a: Ing. Jesús Rodríguez, Ing. María Concepción González, Ing. Rodrigo Cedillo, Ing. Mario Palacios y Tec. Francisco Zendejo por el soporte brindado durante la experimentación de este proyecto.

Al centro de información Ing. Daniel Alvarado e Ing. José Luis Peña por el apoyo brindado en la búsqueda bibliográfica.

A mis revisores Dra. Odilia Pérez, Dr. Guillermo Martínez y Dr. Rafael Aguirre por sus valiosas observaciones y sugerencias para el enriquecimiento de este manuscrito y su apoyo a lo largo del doctorado.

De manera muy especial agradezco a mi asesor Dr. Francisco Javier Rodríguez por su apoyo para la realización de este trabajo, por compartir sus experiencias y su tiempo.

Al M.C. Adrián Méndez Prieto por el soporte, estar pendiente de mí, motivarme y por ser un ejemplo a seguir, gracias por tu gran amistad estos 8 años.

Al M.C. Antonio Ortiz por ser un excelente amigo y compañero de tesis, por haberme tenido la paciencia necesaria, asesorarme y motivarme a seguir en momentos difíciles.

Agradezco a mis hermanos Ing. Jose Roberto Estrada y Dra. Lucia Estrada, a mis padres Prof. Roberto Estrada y Prof. Juana Ma. Flores por todo el apoyo y estar en cada etapa de mi vida.

A mi tío Hector Flores y mi abuela Angelita Flores que aunque ya no se encuentren con nosotros físicamente, siempre estarán presentes en mi corazón, por haber creído en mí hasta el último momento. Gracias por todo!

A la M.C. Ana Santos por todo el apoyo brindado, por aguantarme y siempre buscar la manera de hacerme reír. Por soportar mis ratos de histeria. Por ser parte muy importante de mi vida.

Al departamento de coordinación de posgrado, M.C. Gladys de los Santos, Dra. Leticia Larios, C.P. Imelda Vargas y Lic. Nancy Espinosa, por el apoyo administrativo brindado durante mi estancia como estudiante.

A mis compañeros por su amistad y por hacer que mi estancia durante estos años fuera muy agradable.



## ÍNDICE GENERAL

|   |    |
|---|----|
| 1. Resumen  | 1  |
| 2. Introducción   | 2  |
| 2. Antecedentes   | 5  |
| 2.1. Poliésteres  | 5  |
| 2.1.1. Poli (etilén Tereftalato) (PET)                                | 5  |
| 2.1.1.1. Reciclado del Poli (etilén Tereftalato) obtención del R-PET. | 7  |
| 2.2. Agentes reforzantes  | 10 |
| 2.2.1. Partículas de vidrio   | 11 |
| 2.2.1.1. Técnicas de tratamiento superficial en silicatos             | 13 |
| 2.3. Agentes de acoplamiento  | 15 |
| 2.3.1. Silanos  | 17 |
| 2.3.1.1. Reacciones interfaciales silanol-superficie de silicatos     | 18 |
| 2.3.2. Reacciones de acoplamiento con diisocianatos                   | 22 |
| 2.4. Extrusión reactiva (REX)   | 25 |
| 2.4.1. Degradación del PET en el procesamiento                        | 27 |
| 3. Hipótesis y objetivos  | 31 |
| 3.1. Hipótesis  | 31 |
| 3.2. Objetivo General   | 31 |
| 3.2.1. Objetivos Específicos  | 31 |
| 4. Experimental   | 32 |
| 4.1. Materiales y reactivos   | 32 |
| 4.2. Metodología  | 32 |
| 4.2.1. Activación de la laja de vidrio en medio ácido                 | 32 |
| 4.2.1.1. Proceso de sililación de la laja de vidrio con Geniosil GF95 | 33 |

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 4.2.1.2. | Proceso de reacción entre el diisocianato con la laja de vidrio modificada con Geniosil GF95 | 34 |
| 4.2.2.   | Condiciones de secado del PET  | 34 |
| 4.2.3.   | Degradación controlada del PET por REX   | 34 |
| 4.2.4.   | Determinación de la distribución de tiempos de residencia (RTD).                             | 36 |
| 4.2.5.   | Degradación controlada del PET por REX mediante glicólisis.                                  | 36 |
| 4.3.     | Técnicas de caracterización  | 37 |
| 4.3.1.   | Determinación del contenido de hidroxilo por el método piridina-anhídrido acético.           | 37 |
| 4.3.2.   | Determinación del contenido de grupo amina (NH <sub>2</sub> ) en la laja sililada.           | 37 |
| 4.3.3.   | Determinación del contenido de grupo carboxilo en el R-PET experimental.                     | 38 |
| 4.3.4.   | Determinación del contenido de grupo carboxilo en el R-PET teórico.                          | 39 |
| 4.3.5.   | Microscopía electrónica de barrido (SEM)   | 39 |
| 4.3.6.   | Espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS)  | 40 |
| 4.3.7.   | Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)  | 40 |
| 4.3.8.   | Reflectancia de color y RTD  | 40 |
| 4.3.9.   | Propiedades de flujo en modo dinámico  | 41 |
| 5.       | Discusión de resultados  | 42 |
| 5.1.     | Activación y modificación de lajas de vidrio   | 42 |
| 5.1.1.   | Estimación de grupos Hidroxilo   | 42 |
| 5.1.2.   | Análisis químico superficial   | 42 |
| 5.1.3.   | Análisis morfológico   | 45 |
| 5.2.     | Silanización de las lajas de vidrio  | 46 |
| 5.2.1.   | Análisis químico superficial   | 46 |
| 5.2.2.   | Estimación de grupos amina (NH <sub>2</sub> )  | 48 |
| 5.2.3.   | Análisis morfológico de las lajas de vidrio silanizadas                                      | 49 |

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 5.3.     | Degradación del PET por REX   | 51 |
| 5.3.1.   | Efecto de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades del R-PET    | 51 |
| 5.3.1.1. | Distribución y tiempo de residencia promedio( $t_m$ )                         | 51 |
| 5.3.1.1. | Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y contenido de carboxilos (COOH). | 53 |
| 5.3.1.2. | Propiedades de flujo  | 57 |
| 5.3.2.   | Degradación controlada del PET mediante glicólisis por REX                    | 59 |
| 5.3.2.1. | Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y contenido de carboxilos         | 59 |
| 5.3.2.2. | Viscosidad compleja   | 65 |
| 6.       | Conclusiones  | 68 |
| 7.       | Bibliografía  | 70 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Reacción de policondensación del BHTE para la obtención del PET.  | 6  |
| <b>Figura 2.</b> Síntesis del monómero precursor BHTE  | 6  |
| <b>Figura 3.</b> Diferentes métodos de solvólisis para la despolimerización del PET  | 10 |
| <b>Figura 4.</b> Formación de grupos silanoles durante el enfriamiento   | 12 |
| <b>Figura 5 a.</b> Estructura general de un organosilano y <b>b.</b> Hidrólisis del grupo funcional del silano (X=RO-) para generar silanoles (Si-OH)  | 18 |
| <b>Figura 6.</b> Esquema del modelo de reacción entre el silanol (Si-OH) y la superficie activa del reforzante (OH-)   | 21 |
| <b>Figura 7.</b> Formación de polisiloxanos en la superficie de un vidrio, con funcionalidad “R”   | 21 |
| <b>Figura 8.</b> Hidrólisis del silano y condensación de silanoles como precursores de siloxano  | 22 |
| <b>Figura 9.</b> Ejemplo de un isocianato del tipo alquilsilano halogenado   | 23 |
| <b>Figura 10.</b> Superficie del silicato modificada con isocianatos del tipo alquilsilano halogenado  | 23 |
| <b>Figura 11.</b> Reacción del diisocianato con grupos finales del PET a) Hidroxilo y b) Carboxilo.  | 25 |
| <b>Figura 12.</b> Estructura química del agente de acoplamiento del tipo silano Geniosil GF95  | 33 |
| <b>Figura 13.</b> Configuración estándar para mezclas con alto contenido de cargas minerales.  | 35 |
| <b>Figura 14.</b> Espectro XPS de lasjas de vidrio <b>a)</b> Blanco, <b>b)</b> Activadas con HCl y <b>c)</b> Activadas con HNO <sub>3</sub>  | 44 |
| <b>Figura 15.</b> Micrografías de las lasjas de vidrio a) Blanco, b) Activadas con HCl 1N y c) Activadas con HNO <sub>3</sub> 1N.  | 45 |
| <b>Figura 16.</b> Espectro XPS de lasjas de vidrio <b>a)</b> blanco, activadas en HNO <sub>3</sub> y silanizadas con solución al 1% peso de aminosilano en <b>b)</b> tolueno, <b>c)</b> etanol y activadas con HCl, y silanizadas con solución al 1% peso de aminosilano en <b>d)</b> tolueno, <b>e)</b> etanol. | 46 |
| <b>Figura 17.</b> Mecanismo propuesto de sililación en lasjas de vidrio, empleando Geniosil GF95.  | 47 |
| <b>Figura 18.</b> Contenido de grupo amina en lasjas de vidrio modificadas con solución de aminosilano/Etanol o tolueno al 0.5% en peso y 1% en peso.  | 49 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 19.</b> Micrografía de laja de vidrio tratada con HCl, silanizadas en a) etanol y b) tolueno con 1% en peso de aminosilano respectivamente.   | 50 |
| <b>Figura 20.</b> Micrografía de laja de vidrio tratada con HNO <sub>3</sub> , silanizadas en a) etanol y b) tolueno con 1% en peso de aminosilano respectivamente.   | 51 |
| <b>Figura 21.</b> Curvas de distribución y tiempo de residencia promedio a diferente velocidad de husillos (100 y 500 rpm) y velocidad de alimentación (3 y 9 kg-h <sup>-1</sup> )  | 53 |
| <b>Figura 22.</b> Efecto $t_m$ y las velocidades de husillos y de alimentación sobre la DPM de muestras de PET extruidas.   | 54 |
| <b>Figura 23.</b> Formación de ramificaciones con terminación ácido durante el reprocesado del PET [3].   | 57 |
| <b>Figura 24.</b> Efecto de la velocidad de husillos (100 y 500 rpm) y velocidad de alimentación (3 y 9 kg-h <sup>-1</sup> ) en la viscosidad compleja del PET.   | 58 |
| <b>Figura 25.</b> Curvas de distribución de peso molecular del R-PET a diferente velocidad de husillo (100 y 500 rpm), relación molar de PET- 1,4-butanodiol (1:0.05, 1:1 y 1:2) y velocidad de alimentación (3 kg-h <sup>-1</sup> y 9 kg-h <sup>-1</sup> ) | 60 |
| <b>Figura 26.</b> Diagrama de degradación por glicólisis [89], termomecánica [21,90] e hidrolítica del PET.   | 64 |
| <b>Figura 27.</b> Curvas viscosidad compleja del R-PET en función del $t_m$ y relación molar PET:diol (1:0.05, 1:1 y 1:2) obtenidas a 100 rpm y 500 rpm.  | 67 |

## ABREVIATURAS

**PET** [=] Poli (etilén tereftalato)

**V-PET** [=] Poli (etilén tereftalato) virgen

**R-PET** [=] Poli (etilén tereftalato) degradado mediante extrusión

**BHTE** [=] Bis hidroxietil tereftalato

**EG** [=] Etilenglicol

**TPA** [=] Ácido tereftálico

**DMT** [=] Dimetil tereftalato

**PP** [=] Polipropileno

**PPgMAH** [=] Polipropileno con injertos de anhídrido maléico

**Si-OH** [=] Silanol

**Si-OR** [=] Alcoxi silano

**Si-O-Si** [=] Siloxano

**VCTS** [=] Viniltricloro silano

**OETCS** [=] Octeniltricloro silano

**MPTCS** [=] Metacriloxipropiltricloro silano

**-OH** [=] Grupo funcional hidroxilo

**-COOH** [=] Grupo funcional carboxilo

**REX** [=] Extrusión reactiva

**TSE** [=] Extrusor doble tornillo corrotatorio

**RTD** [=] Distribución del tiempo de residencia

**t<sub>m</sub>** [=] tiempo de residencia promedio

**DPM** [=] Distribución de Pesos Moleculares

**PM** [=] Peso molecular promedio

**SEM** [=] Microscopía electrónica de barrido

**XPS** [=] Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X

**SEC** [=] Cromatografía por exclusión de tamaño

$\eta^*$  [=] Viscosidad compleja

$\omega$  [=] Velocidad angular

$\Delta\text{COOH}$  [=] Relación de la diferencia del valor experimental de COOH y el teórico con respecto al valor teórico de grupos COOH

## 1. RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la modificación química de partículas laminares de vidrio con grupos funcionales isocianato con la finalidad de hacerlos reaccionar con los extremos hidroxilo de PET modificado por glicólisis. La modificación química superficial de las láminas de vidrio fue realizada en tres etapas: la activación superficial empleando ácidos inorgánicos, la sililación de la superficie activada empleando un aminosilano y la reacción de diisocianato con los grupos amino del silano. Para determinar las condiciones de operación para la glicólisis del PET por medio de extrusión reactiva (REX) se hicieron pruebas preliminares utilizando PET seco y, posteriormente, para la glicólisis se utilizaron distintas relaciones molares PET: Diol (1:0.05, 1:1 y 1:2). La modificación del PET se llevó a cabo empleando un extrusor doble husillo corrotatorio utilizando velocidades de alimentación de 3 y 9 kg-h<sup>-1</sup> y velocidad de rotación de husillos de 100 y 500 rpm. Las láminas de vidrio modificadas fueron caracterizadas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS) y valoración volumétrica de grupos hidroxilo (OH) y amino (NH<sub>2</sub>). Mientras que el PET modificado por REX fue caracterizado por Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC), Reflectancia de Color, distribución de tiempos de residencia, valoración volumétrica de grupos ácidos finales (COOH) y reometría de platos paralelos. De acuerdo a los resultados obtenidos durante la modificación de la lámina de vidrio, el proceso de activación permitió que el anclaje del silano en las láminas de vidrio en un medio polar, produjera una capa homogénea y gruesa con una superficie áspera, con un contenido de 0.88 mEq NH<sub>2</sub> /g-muestra correspondiente a un 7.4% de nitrógeno en las muestras sililadas. Con respecto a la modificación química del PET por REX se observó que el R-PET extruido a 500 rpm, alimentado a 3 kg-h<sup>-1</sup> y con una relación PET: Diol de 1:2 presentó la mayor disminución del peso molecular (de 30,337 a 10,013 g-mol<sup>-1</sup>) y de la viscosidad intrínseca (de 522 Pa-s a 17.8 Pa-s), por el cual fue considerada como la condición de extrusión más agresiva. Por otro lado, el sistema de R-PET extruido a 100 rpm, alimentado a 9 kg-h<sup>-1</sup> y con una relación PET: Diol de 1:2, presentó características reológicas análogas a los polímeros con estructuras ramificadas (injertos con grupos ácidos terminales) además de la más alta diferencia en contenido de extremos con terminaciones ácidas (-COOH) de 84%.



## 2. INTRODUCCIÓN

El polietileno tereftalato (PET) es una resina termoplástica de la familia del poliéster que se utiliza en la fabricación de fibras sintéticas, envases para bebidas carbonatadas, empaques para alimentos y otros recipientes termoformados. Sin embargo, este polímero es susceptible a sufrir varios tipos de degradación durante el procesado. Los tipos de degradación considerados en el procesamiento del PET son la hidrolítica y térmica, principalmente. Se sabe que la hidrólisis del PET ocurre en condiciones de humedad a temperatura superior a la transición vítrea del material [1], resultando en un aumento en el número de grupos terminales carboxilo y una marcada reducción en el peso molecular. La degradación hidrolítica en poliésteres implica la escisión del enlace éster en la cadena principal por el agua. Cada escisión de la cadena genera un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo [2].

Por otra parte, varios investigadores han estudiado la degradación térmica del PET [3,68,78–80] y han reportado que la degradación sigue un mecanismo de escisión de cadenas dando como resultado el re-arreglo del grupo éster, trayendo consigo cadenas cortas con extremos de grupo vinílico y carboxílico. Barajas [3], estudió el efecto del tiempo de residencia ( $T_r$ ) sobre el peso molecular y el contenido de grupos terminales ácido (CC) para monitorear el rompimiento de cadenas del PET (RPET) [3]. La autora reportó un decremento gradual en el peso molecular al aumentar el  $T_r$ , al mismo tiempo que se registró un incremento en el valor de CC. Para dar explicación al marcado incremento en el CC, la autora calculó el contenido teórico de CC con base en la ecuación de Jacques [4]. La aplicación de esta ecuación se hace bajo la base de tres consideraciones: 1) Cada cadena de PET presenta en un extremo un grupo hidroxilo (OH) y en el otro un grupo carboxilo (COOH), 2) Todas las cadenas son lineales y de peso molecular similar y 3) El peso molecular promedio en número  $M_n$ , es representativo del tamaño promedio de las moléculas de PET. A partir de este supuesto y de la evidencia científica reunida, la autora atribuyó el aumento en el CC debido a un proceso de ramificación durante el procesamiento del PET bajo las condiciones estudiadas, la degradación térmica del material la cual trae consigo la formación de injertos por medio del grupo vinilo en el extremo de la cadena da

lugar a la formación de una molécula con dos o más terminaciones ácidas para cada cadena de R-PET.

Por otro lado, una de las aplicaciones de mayor auge para el PET es en la industria de las bebidas carbonatadas, a través de la elaboración de envases, dadas las excelentes propiedades como resistencia a la rotura y barrera a CO<sub>2</sub>. Sin embargo, una desventaja de este material es su capacidad para absorber humedad, siendo esta la principal problemática durante el procesamiento del PET. Se ha reportado que la incorporación de carga en un polímero reduce la absorción de agua y de humedad [5]. También se ha reportado que el contenido de humedad en las mezclas de PET reciclado o degradado (R-PET) disminuyeron al agregar carbonato de calcio [5,6]. Por otro lado, para el caso de aplicaciones del tipo ingenieril, la matriz de PET requiere de la aditivación con agentes reforzantes. El agente reforzante más utilizado para este material son los silicatos en específico, las fibras o partículas de vidrio. Estos silicatos incrementan su módulo de flexión, su resistencia a la tensión y su temperatura de distorsión bajo carga (HDT), sacrificando la posibilidad de deformarse plásticamente (bajo porcentaje de elongación) [7,8]. No obstante, una ventaja que presentan estos reforzantes es la posibilidad de ayudar al R-PET poseer nuevamente la magnitud de aquellas propiedades mecánicas que fueron disminuidas durante la degradación del PET inherente a su reciclado [7]. Para que las fibras o partículas de vidrio impartan un desempeño favorable, existen ciertos factores que tienen que ser considerados, tales como la longitud (fibras) o el diámetro (hojuelas), la concentración de carga, la orientación y distribución de las partículas en la matriz y la afinidad química en la interface partícula-polímero. Esta última característica determina que tan buena será la adhesión con el polímero. La interacción entre un polímero hidrófobo y un material hidrófilo no es suficiente para crear adhesión entre los componentes debido a la repulsión química entre ellos. Cuando existe diferencia en la afinidad química entre el reforzante y la matriz, como es el caso del PET-partícula de vidrio, una alternativa es insertar un agente de acoplamiento en la superficie del reforzante que permita posteriormente un anclaje químico con la matriz, mejorando de esta manera la adhesión polímero-reforzante. Una buena adhesión interfacial permite la transferencia de la carga aplicada desde la matriz hacia el reforzante, logrando su disipación sin llegar a formar micro fracturas [9]. Para lograr lo anterior es necesario activar la superficie de la sílica. Los tratamientos de activación son imprescindibles debido

a que su aplicación previa a un agente de acoplamiento permite mejorar la adhesión interfacial y obtener resultados reproducibles en cuanto a las características de la adhesión matriz-reforzante. Estos tratamientos se realizan habitualmente en soluciones acuosas en donde cierta cantidad de partículas de vidrio son suspendidas bajo condiciones ácidas [10–12] o básicas [13] a temperaturas entre 110 a 120°C con tiempos de reacción de hasta cuatro horas, con el fin de favorecer la generación de grupos hidroxilo sobre la superficie del silicato.

Aunado con la información presentada previamente, la degradación mediante extrusión reactiva (REX) es un proceso que ha sido ampliamente usada en el campo de los polímeros, el cual ha sido enfocado hacia el aprovechamiento de los desperdicios generados mediante la manipulación del comportamiento reológico del polímero [3,68,78–80] y no para la preparación de la estructura química del polímero para su posterior interacción con algún material reforzante. Por tal motivo, en el presente trabajo se pretende realizar un proceso REX con el fin de estudiar factores como la velocidad de alimentación, la rapidez de los husillos y el uso de un agente degradante del tipo glicol para acelerar y tener un control reológico en el proceso. En general se pretende obtener un PET con alto contenido de extremos hidroxilo, lo cual permita una mayor reactividad con las partículas de vidrio modificadas superficialmente.

Sin embargo, la expansión del virus SARS-CoV-2 (COVID-19) causó tanto la parálisis de actividades económicas, sociales y educativas, producto de la crisis sanitaria y las medidas de distanciamiento social. Lo anterior incitó a la reducción o nulo acceso de personal a centros de investigación como a empresas de la iniciativa privada. En el caso de las actividades en los centros de investigación CONACYT, la pandemia ha causado un impacto negativo en los proyectos en desarrollo a nivel maestría y doctorado, reflejándose en un retraso considerable en las actividades planeadas para el año 2020. Para subsanar estos retrasos, se ha tomado como acción correctiva la reestructuración de los proyectos de investigación, acortando el alcance y ciertas actividades del proyecto original. Para este caso en particular, se ha sugerido únicamente estudiar el proceso de degradación REX vía glicólisis y la modificación superficial de las lajas de vidrio hasta el proceso de sililación usando aminosilano. Los resultados obtenidos serán suficientes para validar la hipótesis

planteada permitiendo dejar a trabajo a futuro la incorporación de las láminas de vidrio modificadas superficialmente en el R-PET obtenido.

## 2. ANTECEDENTES

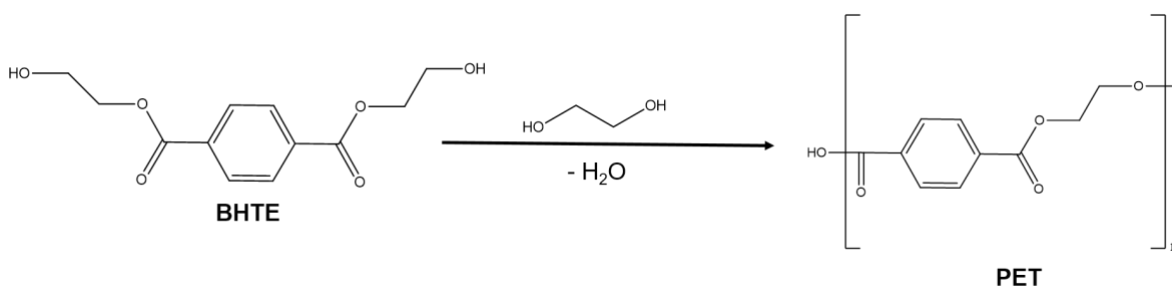
### 2.1. Poliésteres

Los poliésteres son polímeros de condensación que se obtienen a partir de la reacción entre un ácido dicarboxílico y/o ácido carbónico en forma de dicloruro de ácido de fosgeno con un dialcohol. Dando lugar a la formación del grupo funcional éster, el cual es el principal enlace entre las unidades repetitivas [7,14,15]. Sus propiedades físicas y químicas dependen fuertemente de la estructura química de sus precursores. Las estructuras alifáticas le confieren mayor flexibilidad a la cadena y la posibilidad de ser biodegradable. Por su parte, las estructuras aromáticas le confieren mayor rigidez, buena estabilidad térmica, así como una mayor resistencia a ataques químicos (hidrolíticos) o biológicos (hongos o bacterias). Esta última característica hace que los poliésteres aromáticos tengan una baja o nula probabilidad de ser biodegradables [16,17]. Dentro de la familia de los poliésteres, los denominados tereftalatos de polialquileno (poliésteres aromáticos), son los más empleados en la industria del plástico, debido a su buena relación costo-beneficio que ofrecen sus productos terminados. Siendo el polietilentereftalato (PET) el que destaca dentro de este grupo, dada su facilidad para ser transformado y/o reciclado en diferentes geometrías además de sus buenas propiedades ópticas, térmicas, mecánicas y de barrera a ciertos gases como el anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ) [14,18,19].

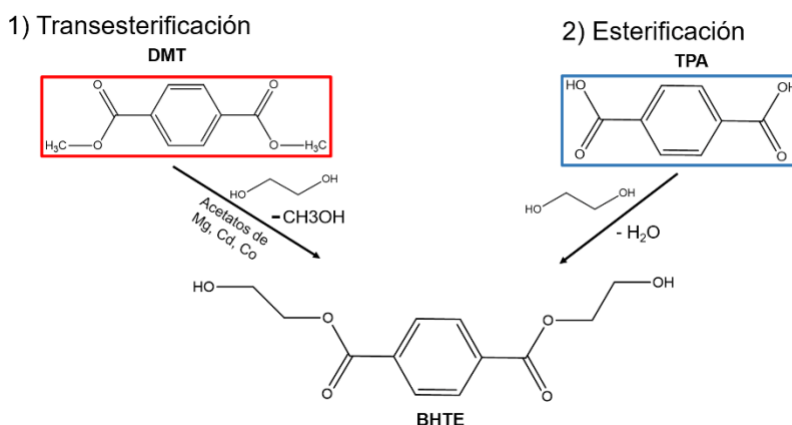
#### 2.1.1. Poli (etilén Tereftalato) (PET)

El poli (etilén tereftalato) (PET) es un polímero termoplástico semicristalino de la familia de los poliésteres, el cual se produce comercialmente a partir de la policondensación catalizada del bis-hidroxiethyl tereftalato (BHTE) con pequeñas trazas del catalizador trióxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) (**Figura 1**). El BHTE puede ser sintetizado por dos distintas vías (**Figura 2**). **1**) Mediante la esterificación entre el ácido tereftálico (TPA) y el etilenglicol (EG) y **2**) A partir de la trans-esterificación catalizada del dimetil tereftalato

(DMT) con el EG, empleando pequeñas trazas de sales metálicas como acetatos de calcio, magnesio, zinc, cadmio, plomo o cobalto [19–21]. Si bien la segunda ruta es la más socorrida en la industria de producción del PET, la primera está teniendo cada vez mayor auge debido a que se obtiene PET de alto peso molecular, sin la generación de subproductos inflamables como el metanol, el cual encarece el proceso ya que requiere tener a disposición de un sistema antiexplosivos por lo tanto, se requiere una menor inversión de capital [15].



**Figura 1.** Reacción de policondensación del BHTE para la obtención del PET.



**Figura 2.** Síntesis del monómero precursor BHTE [3].

Un aspecto importante que define las propiedades finales en un polímero es la morfología. Para el caso del PET, se puede tener una morfología completamente amorfa o semicristalina. La obtención de cualquiera de estos estados depende fuertemente de condiciones de proceso tales como velocidad de enfriamiento, temperatura y esfuerzos de

orientación. El estado semicristalino se caracteriza por tener regiones cristalinas, en las cuales las cadenas poliméricas poseen un ordenamiento molecular coordinado de largo alcance. Este estado se obtiene generalmente en condiciones de velocidad de enfriamiento bajo y esfuerzos de orientación altos, produciendo piezas finales de aspecto opaco. Por otro lado, la forma amorfa se logra cuando el polímero es sometido a una alta velocidad de enfriamiento y bajos esfuerzos de orientación. El material resultante carece de algún ordenamiento molecular coordinado de largo alcance, por lo que las piezas finales exhiben un aspecto transparente [7]. Además del aspecto físico, los comportamientos térmico y mecánico difieren entre el PET amorfo y semicristalino. El PET semicristalino exhibe características de un material rígido (módulo elástico de 2.4 GPa y elongación hasta la ruptura de 90%) y duro con una baja resiliencia y, por lo tanto, una pobre resistencia al impacto. Las zonas cristalinas tienen una temperatura de fusión en el intervalo de 250 a 265°C, mientras que las zonas amorfas tienen una temperatura de transición vítrea de 80°C. Las zonas cristalinas son las responsables de conferir al polímero propiedades de barrera a gases elevada, tales como vapor de agua, aromas y CO<sub>2</sub> [22]. Por su parte, en el estado amorfo el material exhibe una menor rigidez (módulo elástico de 2 GPa) y una temperatura de transición vítrea de 67°C. El poco o nulo ordenamiento de las cadenas le confieren al material una mayor elongación (250%) y una resistencia al impacto mayor al del estado semicristalino [22]. En cuanto a sus aplicaciones, el PET es uno de los materiales más usados en la industria de la manufactura. Su capacidad para ser transformado y/o reciclado en fibras, películas o botellas, le permite tener un amplio abanico de aplicaciones en la vida cotidiana. Siendo las botellas para bebidas carbonatadas, el principal producto final de mayor demanda.

#### **2.1.1.1. Reciclado del Poli (etilén Tereftalato) obtención del R-PET.**

El alto nivel de producción de productos a base de PET lo sitúa como uno de los principales desechos plásticos, con una generación de desechos global de 30.3 millones de toneladas registradas hasta el año 2017 [18]. De acuerdo con PETRA (PET Resin Association) en Norteamérica se recicla alrededor de un 30% este material mientras que en la unión europea alcanza un valor de 52% de material reciclado. Cuando se reciclan productos a base de PET, se tiene que tener en cuenta que el material resultante después de

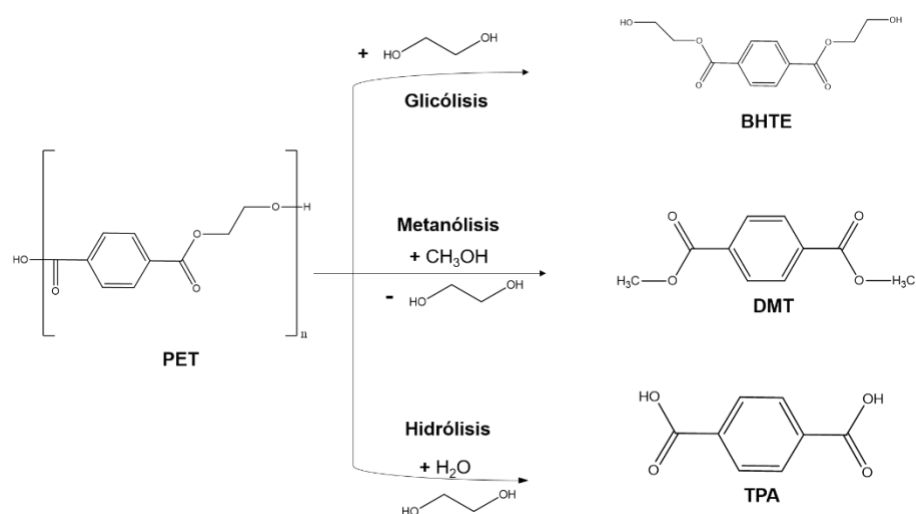
la etapa de reciclado (R-PET) tendrá un desempeño inferior al material original, debido a cambios estructurales, especialmente la reducción del peso molecular durante su reciclado. El proceso de reciclado de los materiales poliméricos incluido el PET, se lleva a cabo por varios métodos los cuales se clasifican en primario, secundario, terciario y cuaternario, siendo métodos físicos los primeros dos, mientras que los dos últimos resultan ser métodos químicos [7,18,23,24]. En los métodos físicos se contempla el reprocesamiento tanto de piezas que no cumplen con los requerimientos de calidad (scrap) en una línea de producción (reciclado primario o en planta) así como el reprocesamiento de piezas de post-consumo que han sido previamente recolectadas, separadas, lavadas y trituradas (reciclaje secundario también conocido como mecánico). Ambos métodos tienen como objetivo reincorporar el material reciclado a un proceso de producción para la manufactura de nuevas piezas. La principal desventaja de los métodos físicos radica en la disminución del peso molecular debido al reprocesamiento, lo cual conlleva a un pobre desempeño mecánico del producto final si este no es aditivado con algún reforzante [23,24]. Por otro lado, los métodos químicos involucran ya sea la pirólisis total del PET para la recuperación de energía (reciclaje cuaternario) o la despolimerización parcial o total de las cadenas poliméricas utilizando diferentes procesos de solvólisis como lo son la hidrólisis, metanólisis, glicólisis, aminólisis y amonólisis, con el objetivo de obtener los precursores del PET como lo son el BHTE, EG, TPA o DMT (reciclaje terciario). Dentro de los diferentes procesos de solvólisis **Figura 3**, el más concurrido es la glicólisis, dada su viabilidad técnica y económica. Este proceso es ampliamente utilizado para degradar parcial o completamente al PET, empleando dioles en sinergia con catalizadores de sales metálicas ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ). El ataque solvolítico del enlace éster de las cadenas del PET se lleva a cabo en un periodo que oscila entre 0.5 a 8 hrs empleando una temperatura entre 180 a 250°C en un sistema por lotes. Como producto de la despolimerización se obtiene el precursor BTHE [23–25]. Se encuentra reportado por Goje *et al.*[26], el efecto del tamaño de partícula, tiempo de reacción, cantidad y tipo de catalizador en el proceso de glicólisis del PET en un proceso en lotes empleando etilenglicol (EG). Con base en los resultados, el tamaño de partícula y la temperatura tienen un efecto en el grado de conversión de la despolimerización. Se observó una despolimerización de ~98% para tamaños de partícula de PET de hasta 127.5  $\mu m$ , mientras que al aumentar el tamaño de

partícula hasta 512.5  $\mu\text{m}$  se registró una despolimerización de  $\sim 24\%$ . En cuanto al tiempo de reacción, se obtuvo la mayor conversión  $\sim 98.78\%$  cuando el tiempo fue de 100 min a  $197^\circ\text{C}$ , tiempos prolongados de hasta 150 min en condiciones isotérmicas registran valores de conversión similares. En cuanto a los catalizadores utilizados, las sales de zinc y cobalto parecen tener el mismo efecto catalítico debido a que mostraron un desempeño y valores numéricos similares de hasta  $88.52\%$  de conversión al utilizar la mayor cantidad de catalizador (0.009 mol) en comparación con las sales de plomo y manganeso, las cuales registraron conversiones de hasta  $84.42$  y  $82.32\%$  respectivamente, no obstante para cantidades mayores a 0.002 mol el cambio en la conversión es insignificante durante el proceso de glicólisis a 1 atm. De acuerdo a los resultados, el autor reporta que las condiciones óptimas para degradar un PET en un sistema batch empleando EG son: tamaño de partícula de PET de  $127.5 \mu\text{m}$ , temperatura de  $197^\circ\text{C}$ , tiempo de reacción de 90 min y 0.002 mol de catalizador de sales de zinc o cobalto para lograr conversiones por encima del  $98\%$  del PET. No obstante, otras dos variantes en el proceso de glicólisis han sido reportadas en la literatura tales como, la glicólisis en estado supercrítico el cual involucra emplear glicol en condiciones por encima del estado supercrítico ( $T=446.7^\circ\text{C}$  y  $P=7.7$  MPa) y asistido por microondas. Estos dos métodos nacen como una alternativa al uso excesivo de solventes dañinos al medio ambiente y evitar el uso de catalizadores que son difíciles de separar de los productos de reacción. La glicólisis en estado supercrítico ha sido investigada por Imran *et al.*[27], el proceso de degradación fue realizado a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  y 15.3 MPa, para el cual obtuvo una conversión del  $93.5\%$  en un tiempo de 30 min, mientras que las muestras degradadas por debajo del punto crítico a  $350^\circ\text{C}$  y 2.49 MPa y 300 y 1.1 MPa mostraron resultados de conversión del  $94$  y  $92\%$  respectivamente en tiempo de reacción de 75 y 120 min. Si bien, al recurrir a condiciones supercríticas se puede disminuir el tiempo de reacción alcanzando una conversión por encima del  $90\%$ , la principal desventaja se debe a que el método involucra condiciones elevadas de presión y temperatura las cuales encarecerían el proceso de glicólisis. Por otro lado, el método asistido por microondas, el cual ha sido estudiado por Pingale and Shukla [28], ha sido capaz de disminuir el tiempo de reacción de 8 hrs a tan solo 35 min, alcanzando únicamente un  $65\%$  de conversión. A pesar del bajo rendimiento obtenido, se genera un área de oportunidad para la investigación del uso de un catalizador junto con el calentamiento por



irradiación de microondas con el objetivo de aumentar la conversión de polimerización, mientras se reduce el tiempo de reacción.

Si bien el proceso de reciclado terciario tiene como objetivo el depolimerizar completamente las cadenas poliméricas del PET, este tipo de metodología puede ser modificada y adaptada para ser utilizada en la degradación controlada del PET mediante extrusión reactiva, teniendo como objetivo un R-PET con ciertas características específicas tal como algún grupo funcional preferencial (-OH o COOH-) que le permita interactuar, promover y favorecer una buena adhesión interfacial con algún reforzante en específico.



**Figura 3.** Diferentes métodos de solvólisis para la despolimerización del PET [24].

## 2.2. Agentes reforzantes

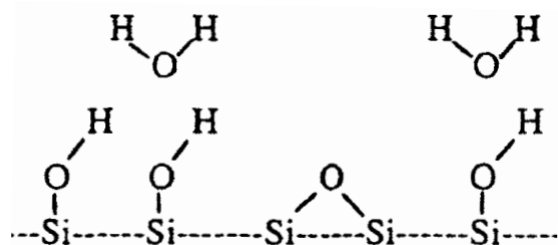
Se denominan agentes reforzantes a aquellos materiales cuya forma, tamaño y/o química superficial han sido modificados de manera adecuada para ser embebidos en una matriz polimérica con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas, particularmente su resistencia mecánica [29]. Los agentes reforzantes pueden ser divididos con base en su forma en tres clases: 1) De una dimensión como las fibras, 2) De dos dimensiones como lo son partículas en forma de hojuelas o plaquetas y 3) En tres dimensiones como las partículas esféricas. Dentro de estas tres clases, se suele optar por reforzantes de una y dos dimensiones, dada su alta relación longitud/diámetro para fibras o diámetro/espesor para hojuelas o plaquetas, permitiendo que impartan un mayor nivel de reforzamiento que las

partículas con tres dimensiones [29,30]. Los agentes reforzantes pueden ser materiales de naturaleza orgánica como las fibras naturales o inorgánica como los cerámicos (generalmente silicatos y arcillas). Independientemente de su naturaleza química, los agentes reforzantes tienen la peculiaridad de ser materiales con una mayor rigidez en comparación con la matriz polimérica y un menor porcentaje de deformación. Una vez que el reforzante está embebido en la matriz polimérica, provoca una disminución general de la deformación de la matriz, específicamente en las cercanías de la interfaz reforzante-polímero. Además de brindar la posibilidad de transferir hacia ella a través de la interface la energía de una carga aplicada en la matriz, logrando disipar la energía sin llegar a la generar microfisuras. Esto último es posible si se posee una adecuada adhesión interfacial [8]. Para el caso del PET, el agente reforzante más empleado son los silicatos en específico las fibras o partículas de vidrio. Estos silicatos incrementan su módulo de flexión, su resistencia a la tensión y su temperatura de distorsión bajo carga (HDT), sacrificando la posibilidad de deformarse plásticamente (bajos porcentajes de elongación) [7,8]. No obstante, una ventaja que presentan estos reforzantes es la posibilidad de ayudar al R-PET alcanzar nuevamente la magnitud de aquellas propiedades mecánicas que fueron disminuidas durante la degradación del PET inherente a su reciclado [7].

### **2.2.1. Partículas de vidrio**

Las partículas de vidrio son los agentes de reforzamiento más utilizados en el formulado del PET o R-PET [9,31,32]. Dependiendo de la cantidad incorporada (entre el 5 al 30% en peso), el reforzante le permite alcanzar niveles de rigidez que por sí sola la matriz no es capaz de lograr. Este tipo de reforzante es de bajo costo, de alta resistencia tensil y buena resistencia a ataques químicos, características que lo hacen atractivo y viable para el formulado de compuestos a base de PET ya sea en forma fibrilar o en partículas en forma de hojuelas [9,31,32]. En cuanto a su composición química, la superficie de las partículas o fibras de vidrio está constituida principalmente de una mezcla de óxidos cuyo componente mayoritario es la sílice ( $\text{SiO}_2$ ). Por lo que se considera que la superficie del vidrio es similar a la superficie de la sílice amorfa. En la actualidad se sabe que durante el proceso de enfriamiento de la sílice fundida, los enlaces siloxano (-Si-O-Si-) que se encuentran expuestos en su superficie pueden llegar a reaccionar con moléculas de agua presentes en la

atmósfera dando lugar a la formación de silanoles (Si-O-H), como los que se muestran en la **Figura 4** [33]. Los silanoles resultan ser grupos clave en la promoción de la adhesión entre el reforzante y la matriz a partir del anclaje químico de un agente de acoplamiento.



**Figura 4.** Formación de grupos silanoles durante el enfriamiento [33].

Para que las fibras o partículas de vidrio impartan un desempeño favorable, existen ciertos factores que tiene que ser considerados, tales como la longitud (fibras) o el diámetro (hojuelas), la concentración de carga, la orientación y distribución de las partículas en la matriz, y la afinidad química en la interface partícula-polímero. Esta última característica determina que tan buena será la adhesión con el polímero. La interacción entre un polímero hidrófobo y un material hidrófilo no es suficiente para crear adhesión entre los componentes debido a la repulsión química entre ellos. Cuando existe diferencia en la afinidad química entre el reforzante y la matriz como es el caso del PET-partícula de vidrio, una alternativa es insertar un agente de acoplamiento en la superficie del reforzante que permita posteriormente un anclaje químico con la matriz, mejorando de esta manera la adhesión polímero-reforzante. Una buena adhesión interfacial permite la transferencia de la carga aplicada desde la matriz hacia el reforzante, logrando su disipación sin llegar a formar micro fracturas [9]. Un ejemplo de compósitos de PET-partículas de vidrio, es el reportado por Giraldi *et al.*[9], en el cual formuló R-PET con hasta un 30% en peso de fibra de vidrio de 4.5 mm de longitud y 11  $\mu\text{m}$  de diámetro en ausencia de un agente de acoplamiento. El autor reportó con base en los resultados obtenidos en un análisis de varianza (ANOVA), que a través de la manipulación de la velocidad del tornillo (100 o 200 rpm) y el torque del tornillo (40 y 60%), se lograron cambios significativos en las propiedades mecánicas del compuesto. La velocidad del tornillo en el valor máximo de 200

rpm, resultó ser el factor significativo en el cambio de la rigidez del material, alcanzando valores de hasta 9.2 GPa en módulo de Young en comparación con el valor de 2.8 GPa del R-PET sin formular. Mientras que el torque en el nivel alto (60%) es el factor significativo en el cambio en la resistencia al impacto, desde un valor de 63.7 J-m<sup>-1</sup> (blanco) hasta alcanzar 108.9 J-m<sup>-1</sup> el cual representa una diferencia del 41%. Por otra parte, Mondadori *et al.*[32], formularon R-PET hasta con un 40% de fibras cortas de vidrio (4.5 mm de longitud y 10 µm de diámetro) tratadas con agentes de acoplamiento del tipo silano con diferente funcionalidad (amino y epoxy), para optimizar la microestructura y las propiedades mecánicas del material. Las fibras de vidrio muestran una buena distribución e indicios de una buena dispersión en la matriz polimérica, también muestran una mejora en la adhesión, la cual es probada por el desgarre en las zonas circundantes polímero-fibra al realizar la fractura del material. En los compuestos con contenidos de fibra de hasta un 30% registra valores de 12 GPa en módulo de Young y de hasta 14 GPa al elevar la carga hasta un 40%, representando un aumento del 79 y 82% respectivamente en comparación con el R-PET sin fibra (2.5 GPa). El aumento en la rigidez del material está relacionado con el efecto del agente de acoplamiento del tipo silano en la adhesión interfacial en los compósitos formulados. En cuanto a la resistencia al impacto, las muestras con 30% de carga exhiben valores de 90 J-m<sup>-1</sup> y cerca de 100 J-m<sup>-1</sup> al elevar la carga hasta un 40%, representando una diferencia de ~87 y 89% al ser comparado con el R-PET sin formular 11 J-m<sup>-1</sup>. Al comparar ambos trabajos, es evidente que para mejorar el comportamiento mecánico del R-PET, es necesario mejorar la afinidad polímero-reforzante que manipular las variables del proceso. El uso de un tercer componente como un agente de acoplamiento permite promover una buena adhesión, la cual se ve reflejada en un aumento en el desempeño mecánico del material.

#### **2.2.1.1. Técnicas de tratamiento superficial en silicatos**

Cuando se busca uniones con buena adhesión es necesario que la superficie del reforzante se encuentre exenta de cualquier agente extraño que provenga del entorno o del mismo sustrato, esto se alcanza mediante procesos químicos [34]. Estos procesos se denominan tratamientos de activación. Los tratamientos de activación superficial en silicatos tienen como objetivo el limpiar la superficie del reforzante, formar grupos silanoles (**Figura 4**) y

preparar la superficie para su interacción química con un agente de acoplamiento. Los tratamientos de activación son imprescindibles dado que su aplicación previa le permite aumentar la cantidad de agente de acoplamiento anclado químicamente en la superficie del reforzante del silicato. Existen tratamientos de activación que se realizan en medios ácidos [11,12,35,36] o básicos [13,36]. En la activación en medio ácido se emplea una solución de ácido clorhídrico [11,35] o soluciones más fuertes como la solución piraña, la cual se compone de una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y de peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ ) en una relación 3:1, sin embargo se han reportado relaciones de 2:1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ ) [12,36]. Mientras que la activación en medio básico se utilizan soluciones a base de hidróxidos tal como el hidróxido de sodio [13]. Una vez activada la superficie de los silicatos el reforzante está preparado para un segundo tratamiento, en el cual se hace reaccionar los sitios activos con un agente de acoplamiento, para generar un puente entre el reforzante y la matriz. Se encuentra reportado por González-Benito *et al.* [35], el proceso de activación en medio ácido realizado a temperatura entre 110 y 120°C en periodos de tiempo de 1 a 4 hrs, con el fin de favorecer la generación de grupos silanoles en la superficie de los silicatos. Periodos de contacto mayor a una hora favorece una mayor activación en la superficie de partículas de vidrio cuando el contacto es mayor a 1 hr, con base en el aumento en la banda característica de IR del grupo silanol ( $3650\text{ cm}^{-1}$ ) evidenciando la activación de la superficie. Por otro lado, Han *et al.* [37], realizaron la activación superficial de transistores de óxido de silicio con diferentes soluciones ácidas (HCl y piraña) y una solución básica (NaOH) por un periodo de 30 min de inmersión, con el objetivo de identificar aquella solución que mayor active la superficie del silicato sin alterar de manera significativa la morfología. Los resultados mostraron que la solución de HCl causa un decremento en el ángulo de contacto después del proceso de activación pasando de  $47.7^\circ$  (silicato sin tratar) a  $24.6^\circ$ , un valor semejante se obtiene después de la activación con la solución piraña de  $24.2^\circ$ , mientras que al activar la superficie en un medio básico se obtiene un valor de  $37.6^\circ$ . El ángulo de contacto ha sido utilizado como indicador macroscópico del carácter hidrofílico del material, en donde un decremento marcado en el ángulo de contacto es un indicativo de una superficie hidrofílica con un alto contenido de grupos -OH. No obstante, a pesar que tanto la solución de HCl como la piraña producen valores similares de ángulo de contacto, esta última reporta una pérdida de espesor de 0.6

nm mientras que en la solución de HCl es de 0.4 nm, por otro lado, la activación en medio básico produjo una disminución de ~0.9 nm de espesor. Por su parte, Arslan *et al.*[12], activaron perlas de vidrio empleado la solución piraña en ebullición por 1 hr. La eficiencia de la superficie activada fue relacionada con el contenido de silano que fue capaz de reaccionar en la superficie, la cual dio un resultado positivo para el protocolo de activación, sugiriendo que el método es adecuado como pretratamiento de las partículas. Con base en los datos reportados la solución piraña, a pesar de ser una solución agresiva, posee el mejor desempeño, no obstante, la elección de la solución de limpieza y activación dependerá fuertemente de las necesidades y requerimientos de las partículas a activar y los protocolos de protección al medio ambiente.

### **2.3. Agentes de acoplamiento**

Los agentes de acoplamiento o promotores de adhesión, son moléculas que poseen dos o más grupos funcionales que les permite reaccionar tanto con los grupos activos de la superficie de un material reforzante así como con la propia matriz polimérica mejorando la adhesión entre ellos [38]. El objetivo de utilizar un agente de acoplamiento es lograr entre el reforzante y la matriz polimérica una constitución final de la siguiente manera:1) Superficie del reforzante-Interface (reforzante/agente de acoplamiento), 2) Interface (agente de acoplamiento/matriz polimérica)-matriz polimérica [34]. Existen agentes de acoplamiento del tipo titanatos, estannatos, silanos y disocianatos. Siendo estos dos últimos los más concurridos para reforzantes del tipo silicatos [29,38-41]. Los agentes de acoplamiento del tipo silano son uno de los pioneros como promotores de la adhesión, por lo que ya han sido ampliamente estudiados con anterioridad [38]. Los silanos proporcionan beneficios como mejor estabilidad dimensional, modificación de las características de la superficie (hidrófobicidad), incremento en las propiedades mecánicas y mejora en la dispersión del reforzante en la matriz [29,38,41]. Frenzel *et al.*[42], investigaron la influencia impartida por fibras de vidrio de diferente longitud y con diferente tratamiento superficial, en la resistencia a la tensión y en el módulo de almacenamiento. Los tratamientos superficiales a las fibras de vidrio involucraron el uso de resinas epóxicas y poliuretanos, incluyendo aminosilano como agente de acoplamiento. Algunos de los resultados destacados en este estudio, fue el incremento en la resistencia tensil en dirección

transversal de ~3 MPa (PET-fibras de vidrio sin tratar) hasta ~20 MPa para el sistema con fibras tratadas con aminosilano y ~24 MPa para las fibras tratadas con aminosilano y resina epóxica. El aumento en la propiedad mecánica es un reflejo del grado de adhesión interfacial que genera el agente de acoplamiento, entre la matriz polimérica y el reforzante. El uso de la resina epóxica en conjunto con el aminosilano causa un efecto sinérgico registrando mayor magnitud en la resistencia tensil (~24 MPa). En cuanto al módulo de almacenamiento (modo flexión), el aminosilano le confiere a la matriz polimérica alcanzar una magnitud mayor a 15,000 MPa independientemente del tratamiento realizado a las fibras (epóxico o poliuretano) en contraste con la matriz reforzada con fibras de vidrio sin tratar (< 3,000 MPa). Por otro lado, Arencón *et al.*[43], realizaron compósitos de PP/PPgMA/PET-partículas de vidrio de 25  $\mu\text{m}$  de tamaño incorporadas hasta un 50% en peso, empleando silanos con diferentes funcionalidades (amino, metacrilato, vinilo y mercapto) para mejorar la adhesión polímero-reforzante. Los compósitos fueron preparados en un extrusor doble husillo (L/D=36) operado a 120 rpm y con un perfil de temperatura de 250°C. El estudio mostró que, después de un proceso de extracción de la fase de PET, se evidenció por medio de micrografías que las partículas de vidrio se encuentran embebidas en la fase del PET. De acuerdo con el autor, la interacción de los grupos funcionales del PET (COOH, OH) con los grupos hidroxilo de las partículas de vidrio causa que las partículas migren hacia la fase de PET y sean embebidas por el polímero. El PPgMA usado para promover la compatibilización de la mezcla polimérica hace sinergia con cualesquiera de los silanos utilizados, permitiendo mantener la magnitud inicial de resistencia tensil de 36 MPa a pesar de tener un alto contenido de reforzante (50%). Sin embargo, la ductilidad de los compósitos disminuye drásticamente de tal forma que exhiben fracturas frágiles al ser sometidos a pruebas de tensión. Si bien los silanos son agentes de acoplamiento usados para promover la adhesión entre polímero-reforzante, la mayoría de las investigaciones están enfocadas en matrices de polipropileno [44–48] y poliamidas [49–54], dejando aún una brecha para la investigación en compósitos de PET o R-PET.

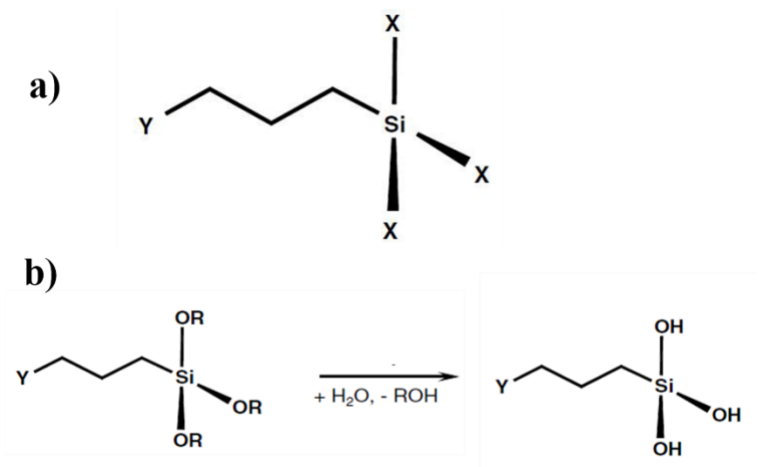
A diferencia de los silanos, los diisocianatos son especies químicas de alta reactividad capaces de interactuar con diferentes grupos funcionales como lo son los hidroxilos (OH-), carboxilo (COOH-) y amino (NH<sub>2</sub>) para dar lugar a enlaces del tipo uretano (-HN-COO-), amida (-CO-NH-) y urea (HN-CO-NH-) [55–58]. Por tales motivos, la modificación

superficial del silicato con tratamiento con silanos, seguido de tratamiento con un diisocianato podría asegurar una mejor interacción con cualesquiera de los grupos finales del R-PET (OH- o COOH-) ayudando a desarrollar una mejor interface matriz-reforzante que le permita alcanzar nuevamente al R-PET la magnitud de aquellas propiedades mecánicas que fueron sacrificadas durante su reciclado.

### 2.3.1. Silanos

Dentro de la familia de los silanos, los compuestos denominados organosilanos son los que comúnmente se utilizan como agentes de acoplamiento. Estos compuestos poseen una estructura general (**Figura 5 a**) del tipo  $Y-(CH_2)_3Si(X)_3$  y  $Y-(CH_2)_2Si(CH_3)(X)_2$ , donde el grupo funcional de silicio “X” puede ser un halógeno o un grupo hidrolizable como los alcoxi (RO-) (**Figura 5 b**), el cual se convierte en un silanol (Si-OH) que es capaz de reaccionar con los sitios activos en la superficie del silicato (OH-) y producir enlaces químicos estables. Los silanos con funcionalidad tipo alcoxi (X= RO-) son los que se comercializan y usan de manera regular. Por otro lado, el grupo organofuncional (Y) es un radical no hidrolizable que posee una funcionalidad específica, tales como vinilo, amino, metacrilato, epoxy o mercapto entre otros. Para el caso de poliésteres el más concurrido es aquel silano con grupo organofuncional del tipo amino. Este grupo organofuncional (Y) será el encargado de interactuar con la matriz polimérica a través de reacciones químicas tales como injerto, adición o sustitución o por medio de interacciones fisicoquímicas como lo son puente de hidrogeno, interacción ácido-base, redes interpenetradas o atracción electrostática [29,38,41,59].





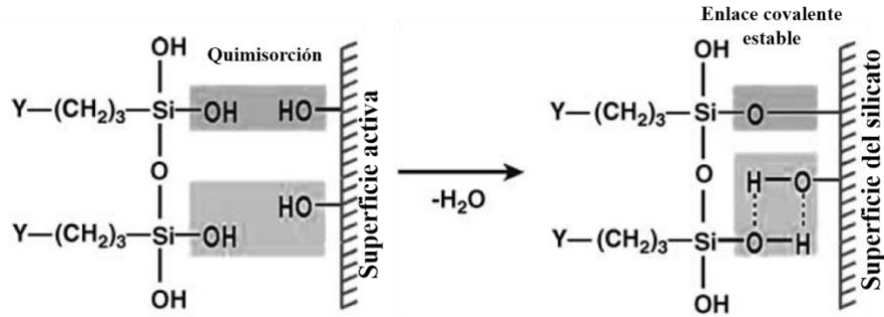
**Figura 5 a.** Estructura general de un organosilano y **b** Hidrólisis del grupo funcional del silano ( $X=RO-$ ) para generar silanoles ( $Si-OH$ ) [29]

### 2.3.1.1. Reacciones interfaciales silanol-superficie de silicatos

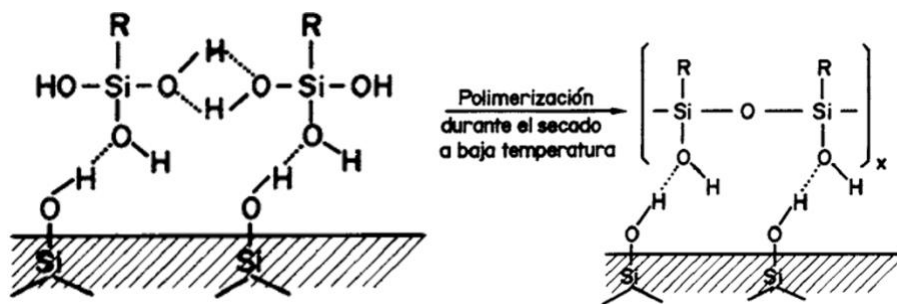
Antes de que los silanos reaccionen con el reforzante, estos deben ser hidrolizados para dar paso a la formación de silanoles ( $Si-OH$ ) grupos que tienen una mayor reactividad con el sustrato que sus precursores los alcoxisilanos ( $Si-OR$ ). El proceso de hidrólisis se lleva a cabo comúnmente en medios polares como el agua o mezclas de alcohol/agua [59,60], utilizando ácidos como el ácido clorhídrico, acético o sulfúrico y bases para catalizar la reacción. Un ejemplo es el estudio realizado por Brochier *et al.*[61], en la hidrólisis de diferentes moléculas de aminoalcoxisilano en concentración del 10% en peso, en una solución de agua deuterada ( $D_2O$ )/etanol, variando la cantidad de  $D_2O$  en la solución desde 10 a 100% en peso catalizada con ácido acético. Con base en los estudios realizados por  $^{29}Si$  NMR se determinó que a partir de 15 min se detectó la presencia de unidades de silanol, alcanzando hasta un 80% cuando el contenido de  $D_2O$  es mayor al 60% en peso. La desaparición total de unidades de silanoles fue observada después de 24 hrs, cuando el solvente de reacción estaba compuesto por 20% de  $D_2O$ , mientras que más del 15% de unidades permanecieron en el medio de reacción, posterior a 48 hr de reacción cuando el medio de hidrólisis estaba compuesto únicamente por  $D_2O$ . Además detectaron la conversión de silanol ( $Si-OH$ ) en siloxanos ( $Si-O-Si$ ) en hasta un 65%, después de 1 hr en contenidos de  $D_2O$  del 20%, mientras que, en mezclas con más del 80% de  $D_2O$  se requirió al menos 7 hrs de hidrólisis para convertir el 65% de los silanoles en siloxanos,

demostrando que la cantidad de agua en el medio de reacción es un factor significativo en el proceso de hidrólisis de moléculas de silano. Una vez hidrolizado el silano está listo para reaccionar con los sitios activos del reforzante (reacción de sililación), el cual procede en una primera etapa a partir de la quimisorción del silanol en la superficie del vidrio creando un enlace covalente estable (Si-O-Reforzante) con la eliminación de una molécula de agua (**Figura 6**) [29,38,41,59]. Una vez unido a la superficie del reforzante pueden ocurrir que las moléculas del silano condensen entre ellas formando desde mono capas hasta redes interconectadas por medio de enlaces (Si-O-Si) entre las moléculas del silano, dando lugar a la formación de polisiloxano, con base en lo propuesto por Lee *et al.* [62], en su modelo de reacción interfacial entre silanos y superficies activas (**Figura 7**). En su estudio Lee *et al.*, comparó la mojabilidad producida por la capa de siloxano generada a partir de silanos con diferente funcionalidad, los cuales dividió en baja, media y alta polaridad con base en la tensión superficial crítica producida. Reportó que los organosilanos del tipo vinil y metacrilato producen una baja polaridad (25 y 28 dina-cm<sup>-1</sup>), los del tipo amino producen una polaridad media (33 y 35 dina-cm<sup>-1</sup>) mientras que los del tipo epoxy (42.5 dinas-cm<sup>-1</sup>) y mercapto (41 dinas-cm<sup>-1</sup>) producen una polaridad alta. Se reportó además para silanos del tipo vinilo y metacrilato un cambio en el valor de la tensión superficial crítica de 25 hasta 40 dina-cm<sup>-1</sup> cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de aire a 80°C hasta por 15 hrs. El oxígeno presente causa entre otros la oxidación, entrecruzamiento o ciclación del grupo funcional del silano, disminuyendo de esta manera la cantidad de grupos funcionales disponibles para formar un enlace con la matriz polimérica. Los autores mencionan que los silanos del tipo vinilo, la conformación más probable es la orientación vertical de los grupos funcionales en la superficie del vidrio. Mientras que, para el silano del tipo metacrilato, su funcionalidad se orientan hacia la superficie del vidrio, dejando una superficie sililada con características similares a los de hidrocarburos insaturados, dando lugar a una baja polaridad en la superficie. No obstante, la interface formada entre el reforzante/silano/polímero ha sido tema que despierta un gran interés en los investigadores, tal como es el caso de Dibenedetto *et al.*[63]. En su estudio se enfoca en la interface vidrio-silano-poliéster insaturado, para el cual utilizó tres silanos, dos con funcionalidad vinílica (viniltriclorosilano, VTCS y octeniltriclorosilano, OETCS) y un metacrilato (metacriloxipropiltriclorosilano, MPTCS). Para evidenciar la posible reacción que se lleva a

cabo en la interface después de un proceso de curado a 90°C, realizó un análisis de espectroscopia infrarroja de reflexión interna (IR-IRS) con una profundidad de penetración de la radiación de hasta 0.3  $\mu\text{m}$ . Determinó un espesor promedio de la capa formada por los silanos de 0.2  $\mu\text{m}$  al utilizar MPTCS, 0.08  $\mu\text{m}$  para el VTCS y 0.06  $\mu\text{m}$  para el OETCS. A partir de IR-IRS determinó que no existe reacción entre los grupos vinilo del VTCS y el poliéster en la interface, debido a que no se evidenció un cambio en las bandas a 1641  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo vinilo en el silano y la banda a 1037  $\text{cm}^{-1}$  la cual es atribuida al estiramiento anti simétrico del siloxano (Si-O-Si). Mientras que para el OETCS se evidenció una interacción entre el grupo vinilo y la insaturación del poliéster debido a una disminución en la altura de las bandas a 1307  $\text{cm}^{-1}$  y 1641  $\text{cm}^{-1}$  indicando que existe una reacción en la capa de siloxano (0.06  $\mu\text{m}$ ) indicando que los grupos vinilos cerca de la interface reaccionan con la insaturación del poliéster, mientras que aquellos que se encuentran enterrados por la capa de siloxano no son capaces de reaccionar. No obstante, al realizar una remoción del poliéster curado se observaron las bandas características del polisiloxano 1641  $\text{cm}^{-1}$ , 1454  $\text{cm}^{-1}$  y 1037  $\text{cm}^{-1}$  sugiriendo que la interface no tiene suficiente resistencia para soportar las tensiones internas que surgen como resultado del hinchamiento del siloxano por el poliéster y la contracción de la resina durante la reacción de curado. Por su parte en la capa formada por el MPTCS, también muestra indicios de reacción entre las insaturaciones del poliéster y las insaturaciones del grupo metacrilato debido a la disminución en la relación entre las bandas del grupo vinilo y la señal del siloxano. Como hallazgos se reportó que el VTCS forma una película de siloxano relativamente impermeable sobre la superficie de la fibra que probablemente reacciona con el poliéster en la interfaz VTCS-poliéster; el OETCS y el poliéster interdifunde y reacciona, formando una interface débil; mientras que el MPTCS y el poliéster interdifunde y reacciona para formar una interface fuerte.



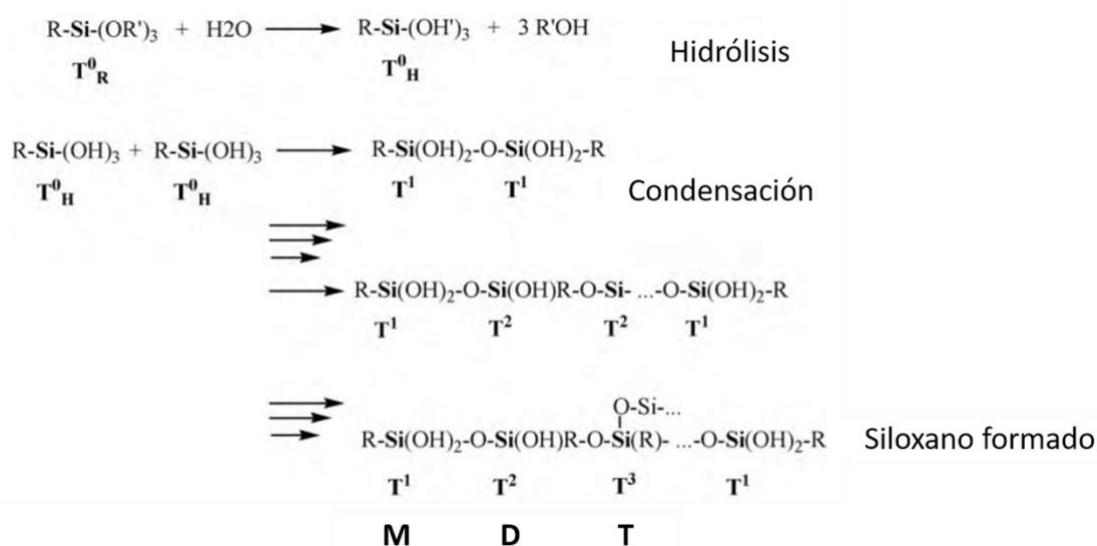
**Figura 6.** Esquema del modelo de reacción entre el silanol (Si-OH) y la superficie activa del reforzante (OH-) [29]



**Figura 7.** Formación de polisiloxanos en la superficie de un vidrio, con funcionalidad "R" [62]

Una vez anclado el silano al reforzante su presencia en el reforzante puede ser comprobada mediante técnicas tales como: 1) Microscópicas a partir del aumento en el espesor de la muestra, 2) Espectroscópicas como lo son Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Infrarroja de Reflexión Interna (IR-IRS) o Espectroscopia Raman, con base en la detección de las bandas de los enlaces C-H o alguna banda característica del grupo organofuncional (Y) como podría ser grupo amino, vinil, mercapto entre otros, como la banda del siloxano a  $1037\text{ cm}^{-1}$ , 3) Volumétricas como titulación ácido-base siempre y cuando el grupo organofuncional permita esta técnica y 4) Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear  $^{29}Si$  NMR, la cual es una técnica usada para identificar la presencia de siloxano [64], a partir de las señales de desplazamiento químico ( $\delta$ ). Aunque a veces es posible reconocer y aislar moléculas individuales, el objetivo principal es diseccionar las moléculas en unidades de construcción como se muestra en la **Figura 8**. En donde  $T^0_H$  corresponde a la molécula de silanol,  $T^1$  a la

presencia de un enlace siloxano (Si-O-), T<sup>2</sup> a la presencia de dos enlaces siloxano, T<sup>3</sup> a la presencia de tres enlaces siloxano y T<sup>4</sup> a la presencia de cuatro enlaces siloxano. En la literatura se encuentra reportado que la nomenclatura tradicional para los enlaces siloxano está representada por M, D, T y Q respectivamente. El desplazamiento químico correspondiente al silanol (T<sup>0</sup><sub>H</sub>) es de aproximadamente -41 ppm, no obstante este valor puede variar dependiendo el radical unido al átomo de silicio, lo mismo ocurre para T1, T2, T3 y T4, cuyo valor de δ puede variar de 9 hasta -115 ppm [61,64,65]. A diferencia de las técnicas microscópicas y espectroscópicas las cuales llegan a encarecer el análisis dado su alto costo, la técnica volumétrica además de su costo accesible, permite cuantificar los equivalentes del grupo organofuncional que se encuentra en la superficie del reforzante [29,38].

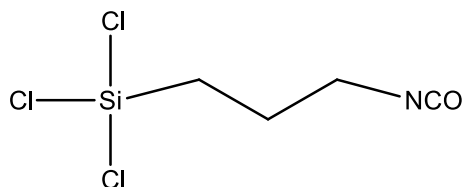


**Figura 8.** Hidrólisis del silano y condensación de silanoles como precursores de siloxano [61]

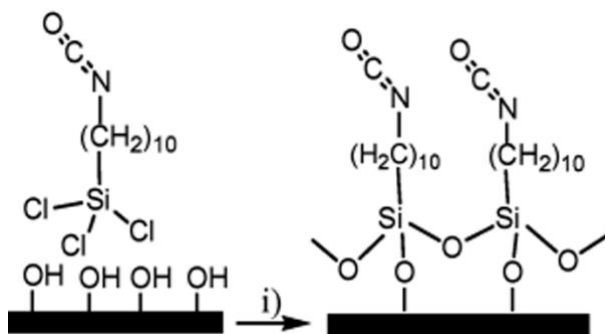
### 2.3.2. Reacciones de acoplamiento con diisocianatos

Los diisocianatos son compuestos químicos cuyos grupos funcionales (-NCO-R-NCO-) poseen una alta reactividad que le permite reaccionar con diferentes grupos funcionales como alcoholes, aminas y ácidos carboxílicos [57,58,66]. En el campo de los polímeros los diisocianatos tradicionalmente son empleados como extensores de cadena mediante

extrusión reactiva. Como extensores de cadena, los diisocianatos son moléculas capaces de unir dos cadenas poliméricas a partir de la reacción entre sus funcionalidades, causando que ocurra un aumento efectivo en el peso molecular así como el desarrollo de diferentes grupos funcionales a lo largo de la cadena polimérica [55,56]. Existen moléculas de isocianatos (R-NCO unidas químicamente en silanos como grupo organofuncional (Y) en especial los isocianatos del tipo alquilsilano halogenados ( $X_3Si-R-NCO$ , **Figura 9**). No obstante la reacción de acoplamiento con el reforzante se llevaría a cabo por medio del átomo de silicio y no precisamente por la molécula de isocianato, aunque no se descarta la posibilidad de reacción con la superficie del silicato dada la alta reactividad del grupo isocianato para formar enlaces uretano (-NH-COO-) la cual compite con la sustitución nucleofílica del halógeno en la formación del grupo siloxano (Si-O-Si) en la superficie del silicato, pudiendo comprometer el grupo isocianato durante la modificación del reforzante con este tipo de moléculas [58,67].

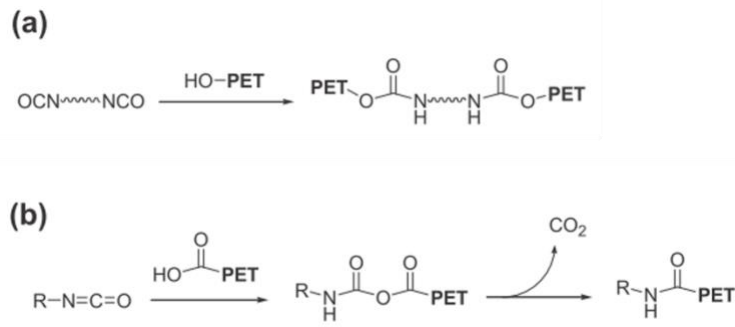


**Figura 9.** Ejemplo de un isocianato del tipo alquilsilano halogenado



**Figura 10.** Superficie del silicato modificada con isocianatos del tipo alquilsilano halogenado [67]

Para promover el anclaje químico del PET o R-PET, el grupo isocianato del agente acoplante pueden llegar a reaccionar con los grupos hidroxilo y/o carboxilo presente en los extremos de las cadenas, formando enlaces del tipo uretano (-NH-COO-) o amida (-CO-NH-) (**Figura 11**). Un ejemplo del uso de diisocianatos en PET es el reportado por Torres *et al.* [55], en el cual utilizaron diisocianatos alifáticos y aromáticos (~1.5% peso) como modificadores. Determinaron una mayor reactividad con los grupos funcionales del PET preferentemente con los grupos hidroxilo debido a la estabilidad del enlace uretano (**Figura 11**). Las muestras de PET modificadas con diisocianato alifáticos alcanzaron valores de peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) mayor a 60,000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , valor superior a la muestra sin modificar ( $M_w \sim 40,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) cuando el tiempo de reacción fue de 5 min. Se registró un cambio y estabilización en el torque de 3 a 9 m·kg a partir del segundo minuto de reacción, indicando que la interacción entre los grupos finales del PET y el diisocianato se lleva a cabo de manera rápida. Como resultado de esta interacción, se mostró un cambio en la viscosidad intrínseca del material de 0.72 a 1.70  $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ , así como una mejora en la elongación hasta la ruptura del material de 5 hasta 300%. Si bien el caso expuesto con anterioridad el diisocianato funge como extensor de cadena, los resultados nos permiten especular una rápida interacción entre el PET y un reforzante modificado con estas moléculas. En donde el anclaje químico entre el reforzante modificado y la matriz polimérica puede ser realizada mediante la tecnología de mezclado en fundido. Este método resulta ser el más empleado debido a su amabilidad con el medio ambiente al prescindir de disolventes, así como de aquellos costos asociados con la remoción, recuperación y pérdida de estos para su ejecución [68]. Resultando un método muy demandante en procesos industriales para la modificación de un polímero y su transformación en productos de valor agregado [69].



**Figura 11.** Reacción del diisocianato con grupos finales del PET a) Hidroxilo y b) Carboxilo.

**2.4. Extrusión reactiva (REX)**

La extrusión reactiva (REX) o procesamiento reactivo es una especialidad de ingeniería dentro de la tecnología de extrusión que combina dos operaciones fundamentales en el campo de los polímeros. Las reacciones químicas para la síntesis o modificación de polímeros y el procesamiento para la manufactura de productos comerciales [70]. A partir de REX es posible realizar cinco tipos de reacciones químicas en un extrusor. 1) Polimerización en masa, 2) Reacciones de injerto o funcionalización, 3) Copolimerización entre cadenas. 4) Acoplamiento o reacciones de ramificación y 5) Degradación controlada de polímeros [69,70], siendo las dos últimas las que atañen el presente trabajo.

El proceso de degradación controlada por REX involucra la ruptura de las cadenas del polímero por medio de un agente degradante, trayendo consigo una reducción del peso molecular y la distribución del peso molecular hasta obtener el desempeño reológico deseado (reología controlada), confiriendo una mejora en la capacidad de procesabilidad. El proceso de degradación puede ser desencadenado por factores manipulables a través del equipo, dentro de los cuales destacan el factor térmico debido a la temperatura de procesamiento [71], el mecánico por el esfuerzo de corte impartido por los husillos [72], el tiempo de residencia del material por la manipulación tanto del flujo de alimentación del material como la velocidad de los husillos[3,73], pero también pueden ser provocados por un factor externo, como la adición de una sustancia química que acelere la degradación, por ejemplo, peróxidos para el caso de poliolefinas y para poliésteres agua y/o glicoles, por mencionar algunos ejemplos. La degradación controlada por REX, ha sido una técnica que



se emplea con mayor concurrencia en poliolefinas, para la modificación y funcionalización de la estructura química, control de la reología y ocasionar una mayor resistencia al impacto o viscosidad en el polímero fundido, más no está limitada para su uso con otros polímeros [74]. Para la degradación de las cadenas poliolefínicas se requiere la ayuda de peróxidos, los cuales permiten una reducción en la distribución del peso molecular, logran un control en la reología del polímero, tal como se indica en el estudio realizado por Tzoganakis *et al.*[75]. Esta investigación resalta algunos parámetros, que se deben tomar en consideración cuando se realiza una degradación controlada por REX. Para este caso en particular, se estudió el efecto de la concentración del agente degradante (peróxido) y la velocidad del husillo en el peso molecular, la distribución del peso molecular, presión en el dado e índice de fluidez de un polipropileno. Como resultado de la investigación, se reportó que el efecto de la concentración de peróxido fue la variable con mayor influencia en comparación con la velocidad de los husillos. El índice de fluidez incrementa linealmente al aumentar el contenido de peróxido de 200 a 400 ppm, trayendo consigo una caída en la presión en el dado de 2.69 a 2.03 MPa, cuando la velocidad de husillos es alta (60 rpm) y de 2.14 a 1.48 MPa cuando se tiene una velocidad baja (20 rpm). Además, se registró una reducción en el índice de dispersidad de 7.6 a 4.57 cuando se empleó una alta concentración de peróxido a moderada velocidad de husillo (40 rpm) y un decremento en el  $M_w$  del material de 330, 000 a 180 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Por otro lado, para poliésteres como el PET, el proceso de extrusión reactiva ha tenido gran auge en el proceso de reciclado del material. Por ejemplo, en la investigación realizada por Asensio *et al.*[73], tuvo como objetivo la modificación del comportamiento reológico de RPET y mezclas de RPET con PET virgen (VPET) de baja viscosidad utilizando como agente degradante una molécula química polifuncional (dicarboxílico y amino) mediante un proceso REX. A partir de una prueba preliminar sin la participación del agente degradante, el autor planteó un diseño de experimentos con tres variables (la velocidad de husillo, temperatura de procesamiento y flujo de alimentación) con dos niveles cada uno, tomando como respuesta la viscosidad de las mezclas. Con base en los resultados determinó, que la temperatura y el flujo de alimentación son los principales factores significativos en el decremento de la viscosidad. Un valor temperatura mayor al intervalo de fusión promueve la degradación térmica del PET, reflejándose en una disminución en la viscosidad del

material. Mientras que el flujo de alimentación repercute directamente en el tiempo que reside el material en el equipo. Flujos de alimentación bajos permite que el polímero resida un mayor tiempo en el extrusor y pueda someterse a una mayor degradación del tipo termo mecánica por efecto del calor y los esfuerzos de corte generados. La manipulación de estas variables significativas condujo a un decremento en la viscosidad intrínseca del RPET de 0.8 a 0.68 dL-g<sup>-1</sup> representando un cambio de Mw de 40 000 a 23 675 g-mol<sup>-1</sup>. Mientras que en el PET virgen se registró una disminución de 0.63 a 0.48 dL-g<sup>-1</sup> en la viscosidad intrínseca y de 17 721 a 15 009 g-mol<sup>-1</sup> en el Mw. Por otro lado, la concentración del agente degradante fue establecida en 0.25% en peso, debido a que una concentración mayor abatía el valor de viscosidad del VPET de 100 Pa-s hasta valores inferiores a 15 Pa-s, siendo una magnitud inferior al intervalo deseado 25 a 100 Pa-s. Sin embargo, para el caso de las mezclas de RPET/VPET (75:25, 50:50 y 25:75) con 0.25% de agente degradante, los valores de viscosidad se encuentran en el intervalo óptimo de procesamiento (25 a 100 Pa-s) incluso cuando la temperatura de procesamiento se elevó de 265 hasta 300°C. El agente degradante promueve que la viscosidad del RPET sea modificada de 225 a 105 Pa-s, eliminando la necesidad de utilizar un PET de menor viscosidad (VPET). En cuanto a las propiedades mecánicas de estas mezclas, se registró un aumento en el módulo elástico del material de 2300 MPa hasta un valor de 2550 MPa para la mezcla 25:75 (RPET:VPET), mientras que en la resistencia a la tensión se registró un decremento de 60 MPa (RPET, VPET sin mezclar) a valores entre 53 -54MPa. El control reológico de las mezclas por REX permitió obtener un material con una fluidez adecuada para ser procesada sin llegar a repercutir drásticamente en las propiedades mecánicas iniciales de cada polímero.

#### **2.4.1. Degradación del PET en el procesamiento**

El PET puede sufrir degradación bajo diferentes condiciones siendo la etapa de procesamiento en donde puede ocurrir una mayor alteración de la estructura química del polímero. La degradación durante el procesamiento depende fuertemente de las condiciones a las cuales se someta el polímero [76]. Factores como la humedad, esfuerzos de corte, suministro-generación de calor y la presencia de pequeñas trazas de oxígeno, son suficientes para inducir degradaciones del tipo hidrolítica y/o termomecánica durante el

proceso de transformación en productos comerciales [1]. La degradación hidrolítica implica la ruptura del enlace éster de las cadenas, causado por las moléculas de agua absorbida por el PET del medio ambiente. Como resultado, se tienen cadenas más cortas con un grupo terminal hidroxilo (OH) y uno carboxilo (COOH) en cada extremo [77]. Por otra parte, la degradación térmica causa la fragmentación de las cadenas del PET debido a un re-arreglo del enlace éster. Atmosfera con pequeñas trazas de oxígeno, la impartición de altos esfuerzos de corte y una elevada temperatura, genera en los extremos de las cadenas fragmentadas un grupo terminal vinilo y en el otro un grupo terminal carboxilo [22]. Tanto la degradación hidrolítica como la termomecánica provocan cambios irreversibles en la estructura química del PET, en especial aumento en algún grupo funcional terminal ya sea del tipo carbonilo o hidroxilo, los cuales juegan un importante rol en el proceso de extrusión reactiva.

Para el caso del PET el proceso de REX ha sido enfocado para mejorar el comportamiento del material reciclado [3,68,78–80], mediante la unión de las cadenas del PET a una molécula química de bajo peso molecular denominada extensor de cadena. El papel que desempeñan estas especies es acoplar químicamente dos o más cadenas del PET a través de la reacción de los grupos funcionales presentes en el extensor y los grupos terminales del polímero. Los extensores de cadena típicos en el PET son disocianatos, anhídridos, oxazolinas y epóxidos, es decir, especies químicas capaces de reaccionar con los grupos finales del PET, trayendo consigo un incremento en el peso molecular del material reciclado. Tal como lo reportó Incarnato *et al.*[78], en donde elucidaron el efecto del contenido de un extensor de cadena (0.25 – 1% peso) del tipo anhídrido aromático en el peso molecular del PET reciclado (R-PET). Como resultado de la investigación, la incorporación de hasta un 0.75% en peso del extensor es capaz de producir un aumento en el Mw de  $\sim 66\ 653\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  representando un incremento de  $\sim 72\%$  con respecto al Mw del R-PET ( $38\ 834\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), generando cambios en el torque de 5 a 14 N-m en los primeros 150 s de reacción. Por otro lado, las muestras con un contenido mayor al 0.75% en peso del extensor presentaron cierto grado de entrecruzamiento en el material, lo cual impidió al autor determinar el valor de Mw por la técnica de Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC o GPC). A partir del uso de extensor de cadena del tipo anhídrido y la selección del tiempo adecuado de residencia (entre 150 a 250 s) el autor logró aumentar el Mw del R-

PET hasta alcanzar un valor adecuado para su uso en película soplada o para un proceso de soplado para botellas (PET grado botella,  $M_w = 67\,891 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Si bien, el contenido de extensor de cadena juega un papel importante para la recuperación de las propiedades fisicoquímicas del PET, existen otros parámetros de proceso que se deben tener en cuenta durante un proceso REX, tales como la velocidad de husillos y flujo de alimentación a una temperatura fija de proceso ya que, a partir de la manipulación de estos parámetros es posible degradar el material [71,73]. Un ejemplo de lo mencionado con anterioridad es el caso de estudio reportada por López-Barajas et al.[3], en el cual se analizó el efecto de la velocidad de los husillos y flujo de alimentación en el tiempo de residencia ( $t_m$ ) y el impacto en la degradación del PET, así como el efecto del extensor de cadena bifuncional (diisocianato) para la recuperación de algunas propiedades fisicoquímicas como viscosidad, peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), entre otras. Como resultado de este estudio, se evidenció que la variable con mayor influencia sobre el  $t_m$  resultó ser el flujo de alimentación. Un incremento en el flujo de 40 a  $80 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ , causó un decremento en el  $t_m$  de aproximadamente  $\sim 31\%$ , mientras que la manipulación de la velocidad de husillos desde un valor de 60 a 90 rpm únicamente tiene un impacto del 3% en este parámetro. El tiempo de residencia toma relevancia en el proceso REX debido a que es un factor clave que permite determinar el tiempo que requiere permanecer el polímero en el equipo para ser degradado hasta obtener el comportamiento reológico deseado, manipulando el flujo de alimentación y velocidad de husillos. De acuerdo con la autora, el mayor cambio en la viscosidad compleja de hasta 77% se obtuvo cuando el material permaneció un mayor tiempo en el equipo ( $t_m \sim 161 \text{ s}$ ,  $40 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  y 90 rpm). Por otro lado, se evidenció un decremento en el  $M_n$  de las cadenas de  $\sim 19\%$  cuando el material residió un menor tiempo en el equipo ( $\sim 123 \text{ s}$ ,  $80 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  y 90 rpm) y de hasta un 24% cuando el material permaneció  $\sim 161 \text{ s}$ . Una peculiaridad observada fue el incremento lineal del contenido de carboxilos [COOH] en función del tiempo de residencia producto de la degradación del material, registrando un valor de [COOH] de  $70.24 \mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$  como producto de un mayor  $t_m$  ( $\sim 161 \text{ s}$ ), siendo estos grupos los responsables de interactuar con el extensor. En cuanto a la efectividad del extensor de cadena, se determinó que el diisocianato aromático tiene efectividad en un intervalo de concentración del 1 a 3% en peso. Dentro de este intervalo se generó un incremento en la viscosidad de 41 a 300 Pa-s

cuando se adicionó ~2% en peso. A esta concentración, el extensor es capaz de provocar que las curvas de distribución de peso molecular del R-PET se lleguen a sobreponer a la curva original del PET virgen para cada muestra obtenida a diferente tiempo de residencia (123, 141 o 161 s). Además de esta sobre posición, la muestra con el mayor  $t_m$  registró un aumento efectivo del 94% en el valor de  $M_n$  (27 801 g·mol<sup>-1</sup>) valor muy cercano al PET original ( $M_n$ = 28096 g·mol<sup>-1</sup>), logrando una recuperación en este parámetro fisicoquímico. Si bien estos casos de estudio son solo algunos ejemplos, podemos discernir que el proceso REX en PET, ha sido enfocado hacia el aprovechamiento de los desperdicios generados mediante la recuperación de algún parámetro fisicoquímico [3,68,78–80] y no para la preparación de la estructura química del polímero para su posterior interacción con algún material reforzante.

### **3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

#### **3.1. Hipótesis**

El proceso de alcoholisis en el PET mediante REX permitirá la obtención de un R-PET con un significativo incremento en los extremos reactivos hidroxilo sin que domine la formación de extremos de cadena carboxilo. Estos grupos reactivos permitirán tener un mayor número de grupos hidroxilo en el R-PET que permitan la eventual reacción de injercción entre las cadenas de R-PET con las lajas de vidrio modificadas con grupos isocianato.

#### **3.2. Objetivo General**

Es estudiar las condiciones para la modificación química del PET por alcoholisis vía REX para su eventual reacción con los grupos isocianato injertados en la superficie de lajas de vidrio.

##### **3.2.1. Objetivos Específicos**

- Evaluar el efecto del método de tratamiento superficial y concentración de amino silano en el contenido y distribución de los grupos amino en la superficie de las partículas de vidrio.
- Evaluar el efecto de la velocidad de alimentación y velocidad de los husillos sobre el peso molecular, contenido de grupos finales y las propiedades reológicas en la degradación del R-PET por REX.
- Estudiar el efecto del contenido de polirol sobre la estructura y el peso molecular de R-PET mediante REX.

## **4. EXPERIMENTAL**

### **4.1. Materiales y reactivos**

En este apartado se presentan las características de los reactivos y materiales utilizados para el desarrollo experimental y las diferentes caracterizaciones que se usaron para el desarrollo de esta investigación. Para el desarrollo experimental se empleó PET virgen proporcionado por la compañía DAK Américas Mexico S.A de C.V., codificado como PET Laser+® MB912 (PET virgen, Viscosidad intrínseca de  $0.84 \pm 0.02$  dl/g), laja de vidrio y el n-(2-aminoetil)-3-amino propil metil dimetoxisilano (agente de acoplamiento), conocido comercialmente como Geniosil GF95 (Wacker Chemie AG) ambos proporcionados por la compañía Termolita S.A.P.I de C.V y como agente de degradación se utilizó el 1,4-Butanodiol ACS reagent 99% marca Sigma Aldrich. Para la modificación superficial de las partículas de laja de vidrio se empleó ácido clorhídrico (HCl) marca J.T Baker (9535-02), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) al 90% marca JT Baker (9624-05), agua desionizada (CIQA) y diisocianato de hexametileno marca Aldrich. Para las diferentes caracterizaciones se emplearon los siguientes reactivos: Hidróxido de sodio (NaCl) ACS Reagent 97%, cloroformo estabilizado con amilenos, alcohol bencílico, todos los reactivos adquiridos de Sigma Aldrich.

### **4.2. Metodología**

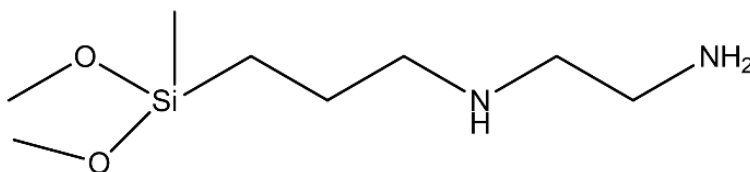
#### **4.2.1. Activación de la laja de vidrio en medio ácido**

Se realizaron dos tratamientos de activación superficial en la laja de vidrio utilizando diferentes ácidos inorgánicos de igual concentración, con el objetivo de estudiar el efecto del tipo de ácido teniendo en mente su eventual escalamiento a nivel piloto. Para el primer tratamiento se utilizó ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 1N) mientras que el segundo se empleó ácido clorhídrico (HCl 1N). Para el proceso de activación se adicionaron a un matraz bola de 250 mL, 200 mL de la solución del ácido correspondiente y 10 g de laja de vidrio. El sistema fue calentado y llevado a reflujo por espacio de 4 hrs. Una vez concluido el tiempo de reflujo, se dejó enfriar el sistema por 2 hrs para posteriormente realizar un proceso de filtración utilizando papel filtro marca whatman No. 4 utilizando una bomba de vacío. El

sólido obtenido para cada tratamiento (laja de vidrio) fue sometido a un proceso de secado en una estufa a 150°C por 48 hrs. A las muestras obtenidas se les determinó contenido de grupos hidroxilo (-OH) por titulación ácido base.

#### 4.2.1.1. Proceso de sililación de la laja de vidrio con Geniosil GF95

Una vez activada la superficie de la laja de vidrio se prosiguió a realizar el proceso de sililación (reacción del silano con los sitios activos de la laja de vidrio) utilizando el silano comercial Geniosil GF95 en concentración al 0.5 y 1% en peso (**Figura 12**). Para ello se realizaron dos experimentos utilizando medios de reacción diferentes, uno prótico (solución etanol-agua, 90:10 volumen) y el otro aprótico (tolueno anhidro) con el objetivo de seleccionar el mejor medio de modificación para su escalamiento a nivel piloto. El proceso de sililación se llevó a cabo adicionando en un matraz bola de 250 mL, 200 mL de una solución de Geniosil (0.5 o 1% p/p)-Disolvente (Etanol-agua o Tolueno anhidro) y 10 gr de laja activada. El sistema fue sometido a reflujo por 6 hrs y una vez transcurrido el tiempo de contacto, se dejó enfriar para posteriormente realizar dos procesos de lavado utilizando el disolvente puro correspondiente (Etanol-agua o Tolueno anhidro) en agitación constante por 15 min. El material obtenido fue secado al vacío a una temperatura de 100°C durante 2 hrs, se retiró el vacío y se mantuvo el material en la estufa por 12 hrs una vez concluido el proceso de secado el material fue almacenado en un desecador. Las muestras fueron sometidas a análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), determinación volumétrica de contenido de grupo amino y espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS).



**Figura 12.** Estructura química del agente de acoplamiento del tipo silano Geniosil GF95



#### **4.2.1.2. Proceso de reacción entre el diisocianato con la laja de vidrio modificada con Geniosil GF95**

Las partículas de vidrio modificadas con Geniosil GF95 fueron esparcidas con una solución al 2% en peso de diisocianato/acetona destilada. Se eliminó la acetona en una atmósfera de nitrógeno y se hizo reaccionar el diisocianato en una estufa a temperaturas entre 80 y 120°C.

#### **4.2.2. Condiciones de secado del PET**

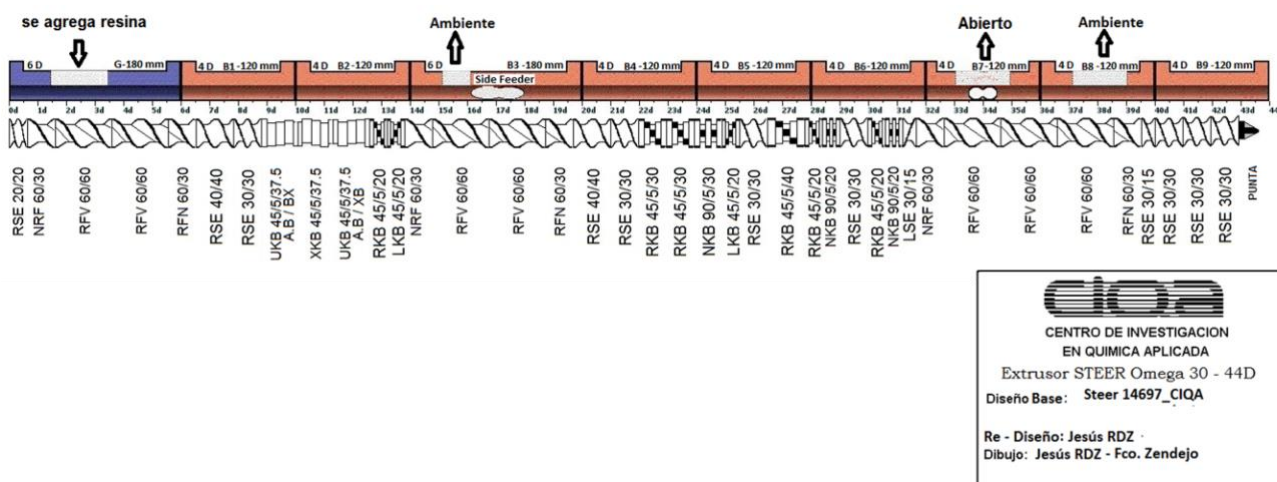
Antes de realizar la degradación del PET mediante REX, se realizó un proceso de secado a la resina. Muestras de PET se introdujeron a un equipo secador-de humidificador empleando el siguiente protocolo de secado. Temperatura inicial de 140°C durante 2 hrs, seguido de un incremento en la temperatura hasta 160°C, permaneciendo el material durante 4 hrs más antes de cualquier proceso de extrusión. El equipo se operó a una temperatura de punto de rocío de -30°C.

#### **4.2.3. Degradación controlada del PET por REX**

Antes de recurrir al proceso de glicólisis mediante extrusión reactiva, se estudió la degradación controlada del PET seco sin diol bajo diferentes condiciones de velocidad de husillo y de alimentación. La degradación controlada del PET se realizó en un extrusor doble husillo corrotatorio (TSE) STEER OMEGA 30 de 30 mm de diámetro y una relación de longitud a diámetro de 44, empleando una configuración de husillos estándar **Figura 13**. Se mantuvo un perfil de temperatura plano de 260°C. Para controlar el tiempo de residencia durante el proceso de degradación controlada, tanto la velocidad del tornillo como la velocidad de alimentación fueron variadas de acuerdo con las condiciones descritas en la **Tabla 1**. Las muestras obtenidas (R-PET) fueron sometidas a análisis de cromatografía por exclusión de tamaño (SEC), propiedades de flujo y análisis de grupos finales del tipo carboxilo por volumetría.

**Tabla 1.** Condiciones de procesamiento

|     | Velocidad de los husillos (rpm) | Velocidad de alimentación (Kg-h <sup>-1</sup> ) |
|-----|---------------------------------|---|
| I   | 100                             | 3   |
| II  | 100                             | 9   |
| III | 500                             | 3   |
| IV  | 500                             | 9   |



**Figura 13.** Configuración estándar para la preparación de compósitos en extrusor Steer Omega 30.

#### **4.2.4. Determinación de la distribución de tiempos de residencia (RTD).**

El PET seco se adiciono al TSE empleando un alimentador gravimétrico, el material fue extruido usando un dado rectangular de 3 x 100 mm. Después de 10 min, se añadió 0,1 g de trazador y se prosiguió a marcar la cinta de R-PET cada 30 s, hasta que dejó de observarse la coloración impartida por el trazador. La RTD fue evaluada a los materiales preparados en la sección anterior.

#### **4.2.5. Degradación controlada del PET por REX mediante glicólisis.**

Una vez realizada la degradación controlada del PET, se realizó nuevamente el estudio utilizando un diol para propiciar el proceso de glicólisis por extrusión reactiva. Para ello se establecieron tres relaciones molares PET:Diol de 1:0.05, 1:1 y 1:2. Muestras de PET seco fueron espreados con una solución de butanodiol/acetona preparada previamente con la cantidad necesaria de butanodiol para obtener la relación molar PET:Diol requerida. El PET con butanodiol fue alimentado en el TSE y procesado bajo las mismas condiciones mencionadas en la Tabla 1. Las muestras extruidas (R-PET) fueron sometidas a análisis de SEC, propiedades de flujo y determinación de contenido de grupo carboxilo por titulación.

### 4.3. Técnicas de caracterización

#### 4.3.1. Determinación del contenido de hidroxilo por el método piridina-anhídrido acético.

El contenido de grupos OH de las muestras activadas y del R-PET se determinó mediante el procedimiento descrito en la norma ASTM E 222-10 del método piridina-anhídrido acético. En un matraz bola de 250 mL se añadió 1 g de muestra y se adicionaron 5 mL de reactivo piridina-anhídrido acético (3:1) mientras que en un segundo matraz se preparó un blanco añadiendo solo los reactivos. Los matraces fueron conectados a un condensador y calentados hasta ebullición durante 1 hr. Transcurrido este tiempo, se añadieron 10 mL a través de cada uno de los condensadores y se continuó el calentamiento durante 10 min. Se dejó enfriar el matraz y se añadieron 15 mL de alcohol etílico por el condensador para limpiar las paredes y 10 mL más para lavar las paredes del matraz. La solución fue valorada utilizando hidróxido de sodio 0.5 N. El contenido de hidroxilos mediante la siguiente formula:

$$\#OH = \frac{(A-B)(N)}{w} \quad (1)$$

Donde:

**A**=mL de solución de NaOH (0.5 N) consumidos para titular el blanco

**B**= mL de solución NaOH (0.5 N) consumidos para titular la muestra

**N**= Normalidad de la solución de NaOH

**w**= Peso de la muestra

**#OH**= meq de OH/gramo de muestra

#### 4.3.2. Determinación del contenido de grupo amina (NH<sub>2</sub>) en la laja sililada.

La determinación de aminas totales se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM D2074-92. Una vez teniendo la muestra sililada, se pesó de 1 a 4 g con precisión de 0.1 mg en un matraz de 250 mL. Se añadieron 50 mL de alcohol y se hirvió durante 1 min para expulsar

el amoniaco libre que pudiera estar presente. Se enfrió el sistema a temperatura ambiente para posteriormente agregar 5 gotas de indicador azul de bromofenol. La solución fue valorada con HCl (0.2 N) en agitación vigorosa hasta el punto de equilibrio. El contenido de aminos totales fue calculado de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\text{Aminas totales} = \frac{(V)(N)}{w} \quad (2)$$

Donde:

V= mL de HCl (0.2 N) consumidos para valorar la muestra.

N= Normalidad de la solución de HCl

w= Peso de la muestra

**aminas totales**= meq de grupo amino/gramo de muestra

#### **4.3.3. Determinación del contenido de grupo carboxilo en el R-PET experimental.**

El contenido de grupos carboxílicos en el R-PET fue determinado mediante el método de Pohl [81]. La metodología propuesta por Herbert A. Pohl, describe la determinación de grupos carboxilos finales (-COOH) en Polietilentereftalato (PET), a partir de la valoración volumétrica de disoluciones metaestables compuestas de PET, alcohol bencílico y cloroformo. La valoración volumétrica (ácido-base), emplea como solución valorante hidróxido de sodio 0.1 N y como indicador rojo de fenol. El indicador permite elucidar el punto de equilibrio químico, marcando el fin del análisis. Lo anterior, permite relacionar los equivalentes de base a través del volumen requerido hasta el punto de equilibrio, con la cantidad de equivalentes de grupos carboxilo presentes en la solución problema. El resultado de la valoración generalmente es expresado en microequivalentes de COOH por gramo de muestra problema. De esta forma, el método de Pohl permite preparar una solución estable y clara a temperatura ambiente, capaz de reaccionar de forma ágil y cuantitativa con una base (NaOH), representando un método de análisis rápido y confiable.

A continuación, se describe el protocolo para la realización del método Pohl en las muestras de R-PET. Las muestras de R-PET fueron pulverizadas en un molino marca Restch modelo ZM 200. Muestras secas entre 0.1 y 0.2 g se pesaron y fueron colocadas en un tubo de ensaye con 5 mL de alcohol bencílico. Para lograr la disolución de la muestra, el tubo se sumergió en un baño a 200°C durante 1.5 min con agitación vigorosa y constante; enseguida se colocó en un baño de agua a 30°C durante 7 s e inmediatamente la solución fue transferida a un matraz Erlenmeyer de 125 mL conteniendo 10 mL de cloroformo para estabilizar la solución. El tubo de ensaye fue lavado con 5 mL de alcohol bencílico el cual se calentó a 200°C durante 80 s, y la solución resultante fue añadida al matraz Erlenmeyer. La solución se tituló con una solución 0.1 N de NaOH/alcohol bencílico utilizando rojo de fenol como indicador.

#### **4.3.4. Determinación del contenido de grupo carboxilo en el R-PET teórico.**

Para el cálculo teórico del contenido de grupo carboxilo en el PET, se recurrió a la aplicación de la ecuación de Jacques [4]. La aplicación de Jacques (**ecuación 3**) se hace bajo tres consideraciones: 1) cada cadena de PET presenta en un extremo un grupo hidroxilo (OH) y en el otro extremo uno carbonilo (COOH), 2) Todas las cadenas son lineales y de peso molecular similar y 3) El peso molecular promedio en número Mn, es representativo del tamaño promedio de las moléculas de PET.

$$COOH = \frac{10^6}{Mn} \quad (3)$$

Donde:

COOH= son los  $\mu$ Eq de COOH por gramo de muestra

Mn= Peso molecular promedio en número experimental

#### **4.3.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Para caracterizar la morfología en la superficie de las partículas de vidrio después de diferentes tratamientos químicos se empleó SEM. Se prepararon muestras utilizando un

porta muestras y cinta de cobre con doble adhesivo. Las lajas de vidrio adheridas fueron recubiertas con oro/paladio. El análisis se realizó en un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo modelo JCM-6000 NeoScope Benchtop, aplicando un voltaje de 15 kV, una distancia de trabajo de 16mm y empleando un detector de electrones secundarios.

#### **4.3.6. Espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS)**

El análisis XPS se utilizó para caracterizar la composición química de la superficie de las lajas de vidrio. Se utilizó una fuente de rayos X monocromática Al K $\alpha$  a 1486.6 eV.

#### **4.3.7. Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)**

Con el objetivo de determinar el cambio en el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) las muestras degradadas controladamente con y sin diol (R-PET) se prepararon disolviendo 10 mg de muestra 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 teflón de 0.45  $\mu$ m. 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 (HFIP/cloroformo) fue de 1 mL/min a 25°C.

#### **4.3.8. Reflectancia de color y RTD**

Las cintas de R-PET obtenidas durante los ensayos de RTD fueron sometidas a un análisis de reflectancia de color. La medición se realizó utilizando un analizador de color espectrométrico marca ColorEYE XTH con iluminante D65 tomando el valor de  $a^*$  del espacio del color  $L^* a^* b^*$  como la medida de la concentración del trazador en el material extruido. Con base en los datos obtenidos se calcularon los valores del tiempo de residencia medio ( $t_m$ ) y la distribución del tiempo de residencia  $E(t)$  utilizando las ecuaciones 4 y 5, respectivamente.

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (4)$$

$$t_m = \int_0^{\infty} tE(t) dt \quad (5)$$

Donde:

$C(t)$ = Es la concentración del trazador al tiempo  $t$ .

$t$ = tiempo en el cual se tomó la muestra.

#### **4.3.9. Propiedades de flujo en modo dinámico**

El efecto de la degradación controlada del PET sobre las propiedades reológicas se evaluó en un reómetro oscilatorio Anton Paar utilizando una configuración platos paralelos con radio de 25 mm, una distancia de muestra de 1 mm a una temperatura de 260°C. Las muestras fueron evaluadas en atmósfera inerte en un intervalo de frecuencia angular de 1 a 100  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$  y una amplitud de deformación del 5%.



## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1. Activación y modificación de lajas de vidrio

#### 5.1.1. Estimación de grupos Hidroxilo

Con el objetivo de determinar la eficiencia de la activación de cada medio, se realizó la cuantificación del contenido de grupos hidroxilo (OH) superficiales a partir del método piridina-anhídrido acético. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 2**. En la tabla se observa que la laja sin activar presenta un contenido de OH de 26 mEq/g, mientras que la superficie de las lajas de vidrio activadas con HCl y HNO<sub>3</sub> (ambos a una concentración 1 N) producen contenidos de OH de 32 y 33 mEq/g, respectivamente. Estos datos permiten en una primera instancia confirmar que el proceso de activación fue llevado a cabo con éxito en la superficie del vidrio como consecuencia de la exposición a ambos ácidos fuertes.

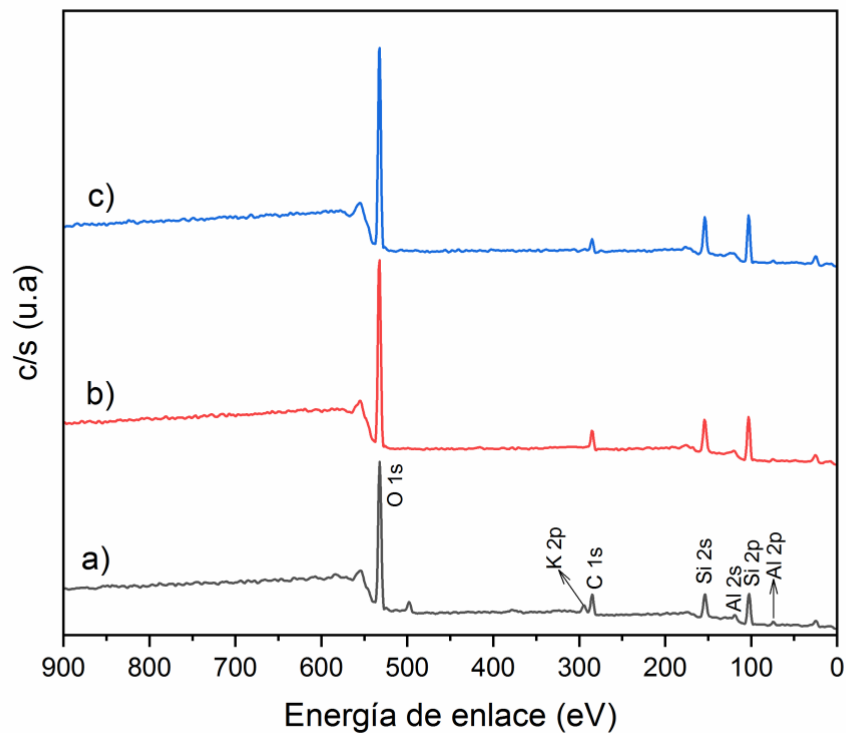
**Tabla 2.** Contenido de OH en lajas activadas con HCl y HNO<sub>3</sub> 1N por 4hrs a reflujo.

| Muestra                                      | mEq OH/muestra (g) |
|--|--------------------|
| Laja de vidrio sin tratar (Blanco)           | 26 ( $\pm$ 1.47)   |
| Laja de vidrio activada con HCl              | 32 ( $\pm$ 0.53)   |
| Laja de vidrio activada con HNO <sub>3</sub> | 33 ( $\pm$ 0.27)   |

#### 5.1.2. Análisis químico superficial

Para corroborar la activación en la superficie de la laja de vidrio se realizó una caracterización mediante espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS), ya que el proceso produce un aumento en la cantidad de grupos hidroxilo en la superficie, la eliminación de algunos cationes de la red de la sílice y la remoción de materia orgánica presente en la muestra. Lo anterior puede ser corroborado mediante el aumento de los átomos de oxígeno y silicio, así como el corrimiento de la señal del O 1s (oxígeno de la sílice de 531.9 eV) señal de la formación de algún enlace entre la sílice y alguna molécula de (-OH). Los

espectros de XPS y la composición atómica del blanco y las lajas activadas se muestran en la **Figura 14** y en la **Tabla 3**, respectivamente. La laja de vidrio sin activar muestra señales en 531.9, 285.6, 157.5 y 100.1 eV atribuidas al O 1s, C 1s, Si 2p y Al 2p, respectivamente. Por otra parte, las lajas de vidrio activadas con ambos ácidos fuertes muestran un ligero corrimiento en la señal asignada al oxígeno de la sílice (O 1s) de 531.9 a 533 eV, siendo esta última señal característica de la formación de especies –OH en la superficie de las partículas [82]. A partir del análisis semicuantitativo de la activación de la laja, se observa que la composición de átomos de carbono (C), aluminio (Al) y potasio (K) en la superficie del vidrio disminuyen debido a la activación ácida y la eliminación de materia orgánica [10,35–37] de la superficie de las lajas, disminuyendo de 17.7 a 9.5% para el C, de 3.4 a 1.5% para el Al, mientras que para el K, estos son completamente removidos de la superficie durante la activación ácida. En contraste, los átomos de oxígeno y silicio incrementan de 57 al 63.5% y de 20.7 a 24.9%, respectivamente. El aumento registrado fue mayor en medio de activación con ácido nítrico sugiriendo que este tratamiento puede llegar a aumentar el contenido de SiO<sub>2</sub> y, por lo tanto, una mayor cantidad de grupos silanoles (Si-OH) en la superficie de las lajas de vidrio. Lo anterior puede ser confirmado con el aumento en la composición de los elementos silicio y oxígeno aunado a los resultados de contenido de grupos OH superficiales cuantificados en las muestras activadas.



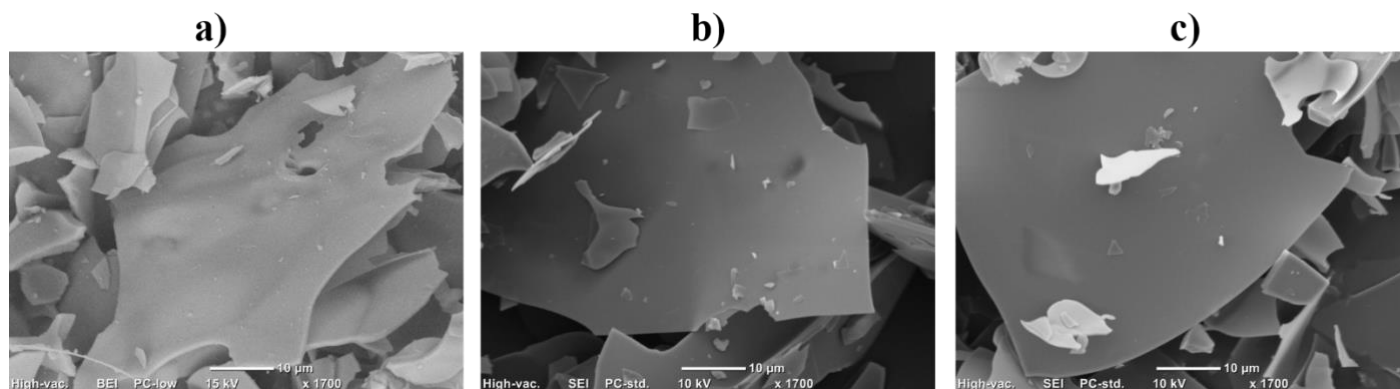
**Figura 14.** Espectro XPS de lajas de vidrio **a)** Blanco, **b)** Activadas con HCl y **c)** Activadas con HNO<sub>3</sub>

**Tabla 3.** Composición superficial de la laja de vidrio sin tratar y activadas con HCl y HNO<sub>3</sub> 1 N por 4hrs de reflujo.

|       | <b>Blanco</b> | <b>HCl</b> | <b>HNO3</b> |
|-------|---------------|------------|-------------|
| O 1s  | 57            | 60         | 63.5        |
| Si 2p | 20.7          | 23.7       | 24.9        |
| C 1s  | 17.7          | 14.8       | 9.5         |
| Al 2p | 3.4           | 1.5        | 2.1         |
| K 2p  | 1.2           | ----       | ----        |

### 5.1.3. Análisis morfológico

Con la finalidad de analizar el efecto de la modificación química sobre la superficie de la laja, se realizó un estudio morfológico mediante SEM antes y después de los tratamientos ácidos de activación. Las micrografías obtenidas se presentan en la **Figura 15**, dónde se puede observar que después de la activación, se obtiene una superficie lisa, limpia y exenta de impurezas. Esto sugiere que el tratamiento ácido removió materia orgánica, tal como se observó en el análisis por XPS. La ausencia de cambios en la topografía de la superficie indica que el tratamiento de activación corresponde a un procedimiento “ideal” en contraste a lo reportado en la literatura, en donde existe un cambio en la rugosidad de la superficie debido a un ataque químico excesivo removiendo sílice y cationes que conforman la estructura del silicato [35,37]. La activación ácida realizada a la laja de vidrio únicamente eliminó contaminantes y removió los cationes superficiales como aluminio y potasio, dejando expuesta cierta cantidad de grupos hidroxilo. Lo anterior se puede confirmar con el aumento del contenido de hidroxilo (**Tabla 2**) y en el porcentaje de átomos de oxígeno y silicio (**Tabla 3**)

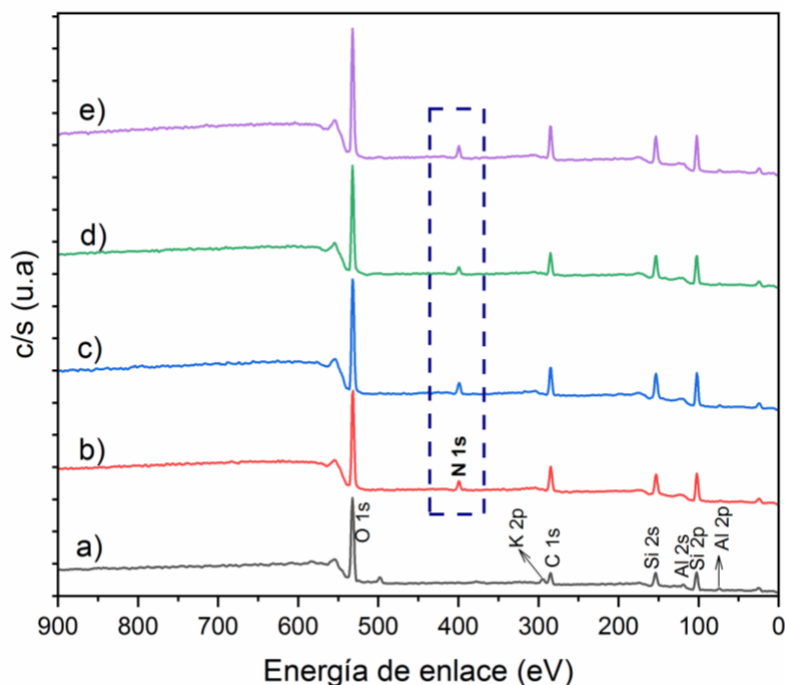


**Figura 15.** Micrografías de las lajas de vidrio a) Blanco, b) Activadas con HCl 1N y c) Activadas con HNO<sub>3</sub> 1N.

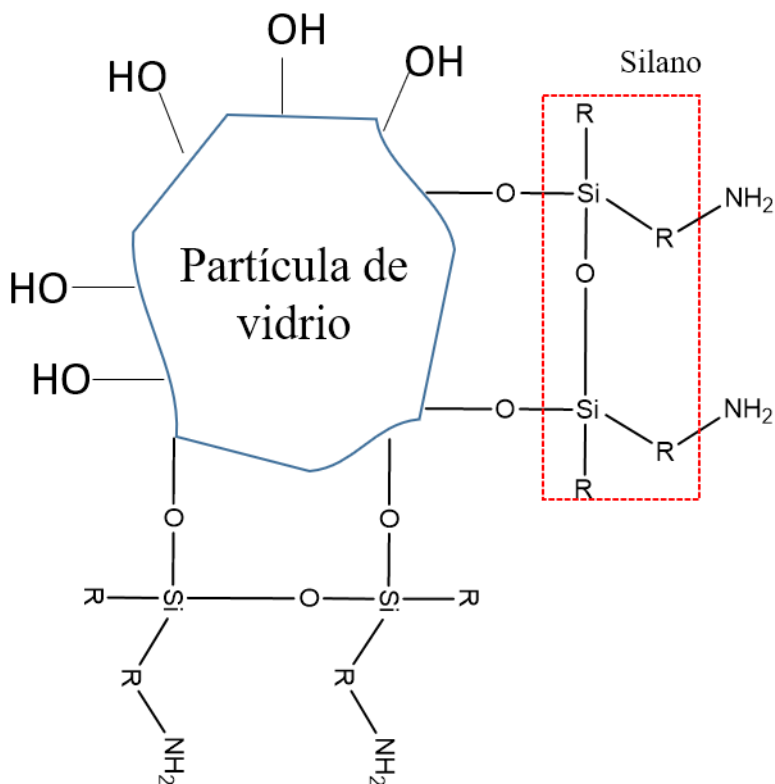
## 5.2. Silanización de las lajas de vidrio

### 5.2.1. Análisis químico superficial

Para evidenciar el anclaje químico del silano en la superficie de las lajas de vidrio se realizó un análisis de XPS a las muestras sililadas cuyos espectros se muestran en la **Figura 16**. Los espectros muestran las señales características de la laja de vidrio 533, 285.6, 157.5 y 100.1 eV atribuidas al O 1s, C 1s, Si 2p y Al 2p, respectivamente. Adicional se observa una nueva señal en las muestras sililadas alrededor de los 398 eV, atribuido al nitrógeno del grupo amina en el silano [82]. A partir de esta señal se pueden hacer dos inferencias [83] **1)** El grupo amino injertado en el silano no se encuentra protonado debido que no hay señales en el espectro XPS de este comportamiento (señal a 401.5 eV de N<sup>+</sup>), y **2)** La interacción entre el silano y las lajas de vidrio se realizó por medio de los silanoles formados por la hidrólisis del aminosilano y no por la reacción entre el grupo amino y los -OH superficiales en la laja, tal como se representa en la **Figura 17**.



**Figura 16.** Espectro XPS de lajas de vidrio **a)** blanco, activadas en HNO<sub>3</sub> y silanizadas con solución al 1% peso de aminosilano en **b)** tolueno, **c)** etanol y activadas con HCl, y silanizadas con solución al 1% peso de aminosilano en **d)** tolueno, **e)** etanol.



**Figura 17.** Mecanismo propuesto de sililación en lajas de vidrio, empleando Geniosil GF95.

Por otro lado, a partir de la composición atómica de las muestras, **Tabla 4**, se puede corroborar la presencia del silano en la superficie de las lajas de vidrio, debido al incremento de los átomos de silicio y carbono de 20.7% y 17.7% (blanco) hasta un 22.7% y 29.4%, respectivamente, así como el decremento de átomos de oxígeno de 57% (blanco) hasta un 42.5%. El aumento de la composición atómica del silicio y carbono es causado por la inserción del alquil aminosilano en la superficie de las lajas de vidrio, mientras que la reducción en la concentración de átomos de oxígeno está relacionada con la disminución en la intensidad de la señal a 533 eV asociada al átomo O 1s de los grupos hidroxilo, los cuales, al reaccionar con el silanol, provocan un decremento en la intensidad de la señal y, por lo tanto, en la cuantificación del porcentaje atómico. A partir de los datos obtenidos se observó un ligero incremento para las muestras activadas con HNO<sub>3</sub>, sin embargo, los valores de N son muy similares entre sí y no indican una diferencia significativa entre las muestras, motivo por el cual, a continuación. Se analizarán los resultados obtenidos del contenido de grupo amino a partir de una técnica de cuantificación volumétrica.

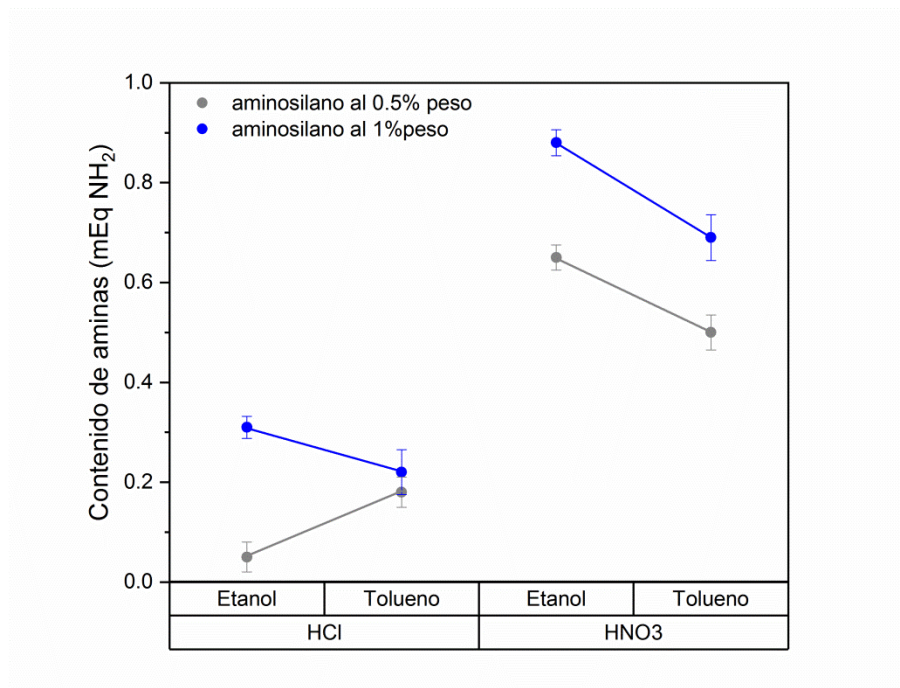
**Tabla 4.** Composición superficial de la laja de vidrio sin tratar y activadas con HCl y HNO<sub>3</sub> y silanizadas con 1% en peso de aminosilano en etanol o tolueno.

|       | Blanco | HCl    |         | HNO <sub>3</sub> |         |
|-------|--------|--------|---------|------------------|---------|
|       |        | Etanol | Tolueno | Etanol           | Tolueno |
| O 1s  | 57     | 45.1   | 46.4    | 42.5             | 42.8    |
| Si 2p | 20.7   | 20.9   | 22.7    | 21.8             | 21.6    |
| C 1s  | 17.7   | 28.1   | 24.5    | 26.5             | 29.4    |
| Al 2p | 3.4    | ----   | 1.4     | 1.8              | ----    |
| N 1s  |        | 5.9    | 5       | 7.4              | 6.2     |

### 5.2.2. Estimación de grupos amina (NH<sub>2</sub>)

La estimación de aminosilano injertado sobre las lajas de vidrio, se analizó a partir del contenido de grupos amina por titulación volumétrica. Los miliequivalentes por gramo de muestra (mEq NH<sub>2</sub>/g-muestra) cuantificados en la superficie de las lajas de vidrio sililadas, se muestran en la **Figura 18**. En esta figura se observa el efecto del tipo de ácido usado para la activación (HCl y HNO<sub>3</sub>), la concentración de aminosilano (0.5 y 1% en peso) y el solvente utilizado como medio de reacción para la sililación (etanol o tolueno). El contenido de amina, en general, es mayor cuando el porcentaje en peso de silano en la solución es mayor (1%), empleando HNO<sub>3</sub> como medio previo de activación y etanol como medio de reacción, lo cual era de esperarse con base en los resultados semicuantitativos de XPS (**Tabla 4**), excepto en el sistema donde las lajas fueron activadas con HCl y sililadas utilizando 0.5 % en peso de silano en tolueno. En el caso del efecto del porcentaje en peso de silano en la solución, aunque es mayor el contenido de amina cuando se utiliza el doble de silano, el aumento en la concentración de grupos amino no ocurre de manera proporcional, registrando valores máximos en ordenes mayores al 50% para el sistema de lajas activadas con HNO<sub>3</sub> empleando etanol como medio de reacción. Lo anterior puede ser atribuido debido a que el aminosilano se hidroliza rápidamente en solventes polares (etanol-

agua) comparado con no polares (tolueno). Causando una mayor conversión de silano a silanol y por ende una mayor interacción con los hidroxilos en la superficie de la laja [29,38,41,59].



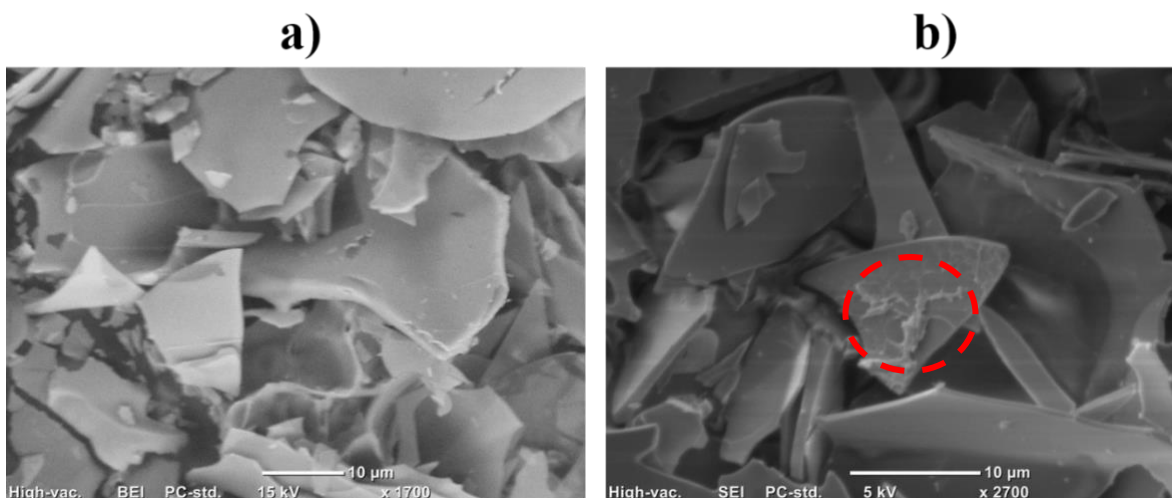
**Figura 18.** Contenido de grupo amina en lajas de vidrio modificadas con solución de aminosilano/Etanol o tolueno al 0.5% en peso y 1% en peso.

### 5.2.3. Análisis morfológico de las lajas de vidrio silanizadas

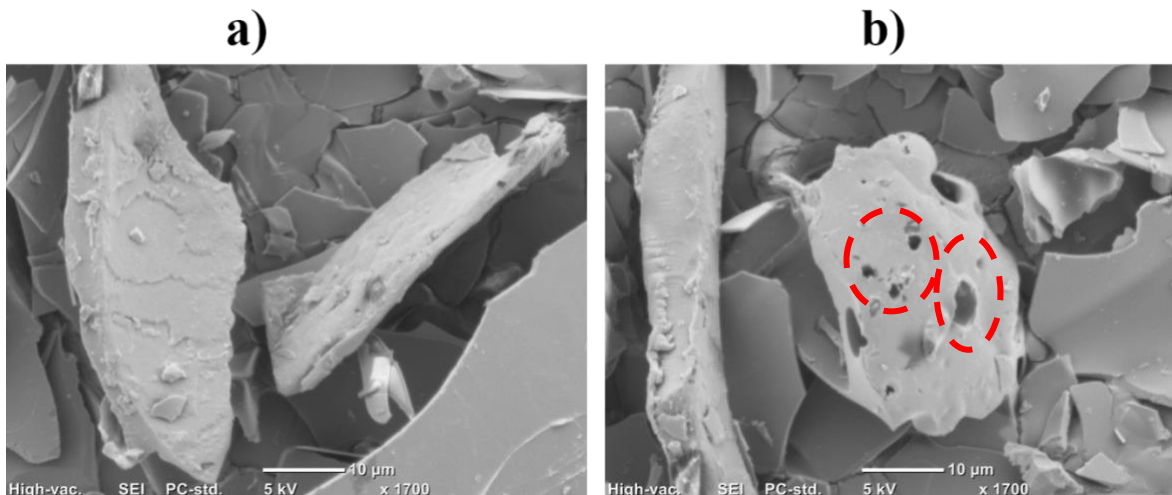
Con el objetivo de evidenciar el efecto del protocolo de activación de la superficie (HCl y HNO<sub>3</sub>) sobre el depósito del silano en la superficie de las lajas se realizó un análisis morfológico a las lajas de vidrio sililadas. En la **Figura 19** se muestran las lajas de vidrio activadas en HCl y posteriormente sililadas utilizando una concentración de aminosilano al 1% en peso en dos medios de reacción diferentes (etanol o tolueno). Como efecto de la sililación llevada a cabo en etanol, se observa que produce una capa delgada y uniforme en la superficie de las lajas (**Figura 19 a**), mientras que cuando la sililación fue realizada en tolueno (**Figura 19 b**), se aprecia la formación de aglomerados en la superficie de la laja. Por otro lado, en la **Figura 20** se aprecia el efecto del proceso de sililación sobre la



modificación de las láminas de vidrio activadas en  $\text{HNO}_3$ . En este caso también se observa la formación de una capa uniforme de aminosilano, donde el grado de cobertura es mayor en las partículas sililadas en etanol (**Figura 20 a**) donde se aprecia una capa homogénea y gruesa con una superficie áspera en comparación con aquellas láminas sililadas en tolueno que exhiben una capa no uniforme en ciertas zonas de la partícula (**Figura 20 b**). De acuerdo con la literatura [12,36,82], una capa uniforme de silano en la superficie del silicato, es producto de una buena limpieza química y una alta activación de la superficie, tal como la que se observa en la micrografía de la **Figura 20 a**, donde la lámina fue activada en  $\text{HNO}_3$  seguida de un proceso de sililación en etanol con una concentración de silano al 1% en peso. Este sistema, además de exhibir el mayor contenido de grupo amino injertado ( $\sim 0.9$  mEq  $\text{NH}_2/\text{g}$ -muestra, **Figura 18**), la capa homogénea de silano podría ayudar a tener mayor área de contacto con la matriz polimérica



**Figura 19.** Micrografía de lámina de vidrio tratada con HCl, sililadas en a) etanol y b) tolueno con 1% en peso de aminosilano respectivamente.



**Figura 20.** Micrografía de laja de vidrio tratada con  $\text{HNO}_3$ , silanizadas en **a)** etanol y **b)** tolueno con 1% en peso de aminosilano respectivamente.

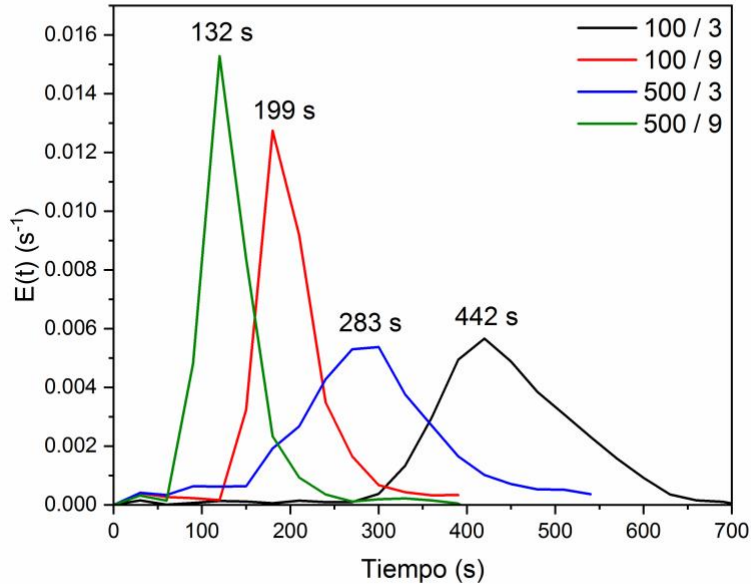
### 5.3. Degradación del PET por REX

#### 5.3.1. Efecto de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades del R-PET

##### 5.3.1.1. Distribución y tiempo de residencia promedio( $t_m$ )

Las curvas de distribución del tiempo de residencia (DTR) correspondientes a los efectos del flujo de alimentación y velocidad de husillos se muestran en la **Figura 21**. En las condiciones más suaves, a una velocidad de los husillos de 100 rpm y una velocidad de alimentación de  $3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , se puede observar que la DTR del PET extruido es amplia (entre 260 y 680 s) con un máximo y  $t_m$  de 442 s (**Figura 21**, línea negra). Al aumentar la velocidad de los husillos a 500 rpm (**Figura 21**, línea azul), se mantiene amplia la DTR, pero disminuye el valor de  $t_m$  a 283 s. Esto deja ver que el aumento de la velocidad de los tornillos produce una disminución del  $t_m$ , pero no afecta la amplitud de la DTR. Por otra parte, cuando se mantiene la velocidad del husillo en 100 rpm y se aumenta la velocidad de alimentación de 3 (**Figura 21**, línea negra) a  $9 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  (**Figura 21**, línea roja) se observa una dramática reducción en la DTR, acompañada de un aumento considerable de la intensidad

máxima del contenido del trazador y una importante disminución de  $t_m$  de aproximadamente 55% hasta un valor de 199 s. El incremento de la intensidad máxima del contenido de trazador pone en evidencia una disminución importante en la eficiencia del mezclado distributivo ya que el diferencial del contenido de trazador de la resina extruida a diferente tiempo es bastante mayor que en los sistemas donde se utilizó una velocidad de alimentación menor. Estos resultados sugieren que el aumento en la velocidad de alimentación, por una parte, permite reducir de manera más eficiente el  $t_m$  dentro del extrusor en comparación con los procesos de extrusión donde se aumentó de la velocidad de rotación de los tornillos, aunque por otra parte, disminuye la eficiencia del mezclado distributivo. Como era esperado, una combinación de alta velocidad de alimentación ( $9 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ ) y de rotación de tornillos (500 rpm) resultó en una disminución aún mayor del  $t_m$  (132 s) y de la amplitud de la DTR, aunque aumentó aún más la intensidad de la concentración del trazador en el PET extruido. Los comportamientos observados al manipular la velocidad de husillos y la velocidad de alimentación dentro del extrusor son consistentes con lo reportado en la literatura [84–87], en donde un incremento en la velocidad de los husillos reduce el tiempo de residencia sin cambiar la forma de la DTR, mientras que un incremento en la velocidad de alimentación del material está acompañado por un decremento en el  $t_m$  y una marcada reducción de la amplitud de la DTR. Con base en los datos obtenidos en este trabajo, se puede concluir que el aumento de la velocidad de alimentación es más eficiente para reducir el  $t_m$ , aunque afecta negativamente la eficiencia del mezclado distributivo durante el proceso de extrusión de PET. Lo anterior es de interés debido a que tanto el  $t_m$  como la capacidad de mezclado son críticos para el control de la reacción durante los procesos de extrusión reactiva.

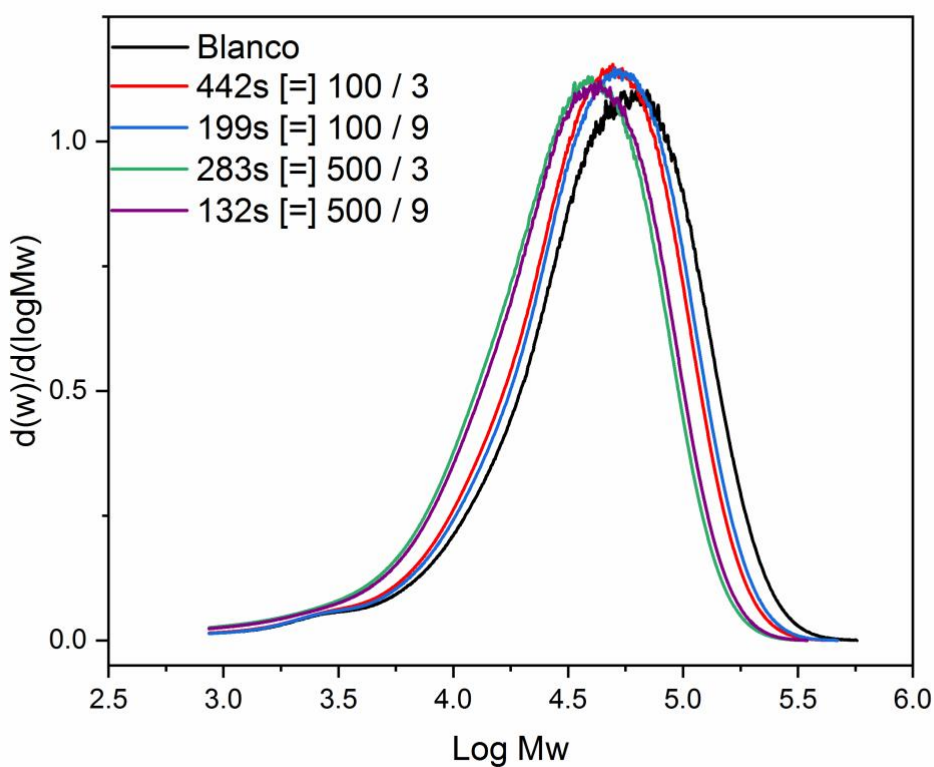


**Figura 21.** Curvas de distribución y tiempo de residencia promedio a diferente velocidad de husillos (100 y 500 rpm) y velocidad de alimentación (3 y 9 kg-h<sup>-1</sup>)

### 5.3.1.1. Peso molecular promedio en número (Mn) y contenido de carboxilos (COOH).

Las reacciones químicas como el rompimiento de cadena y/o entrecruzamiento de las moléculas durante el proceso de extrusión, dependen de la duración tiempo de reacción dentro del reactor (extrusor). En la **Figura 22**, se muestra el efecto de  $t_m$  y la velocidad de alimentación y de husillos sobre las curvas de distribución de peso molecular (DPM) de los PET extruidos comparados con el PET no extruido. Analizando la curva de GPC del PET no extruido (línea negra) se observa la presencia de algunas cadenas de más 300,000 g-gmol<sup>-1</sup>, pero también cadenas de menos de 3,500 g-gmol<sup>-1</sup>. Analizando los cambios en la DPM en función de  $t_m$ , no se observa que haya una relación directa entre este parámetro y la disminución del PM ya que el PET extruido bajo las condiciones que produjeron el menor  $t_m$  (132 s, línea morada) presenta uno de las mayores caídas de PM, mientras que el PET que tuvo un  $t_m$  de 442 s (línea roja) presentó una de las menores caídas de PM. Por otra parte, el parámetro que tuvo mayor influencia sobre la caída del PM fue la velocidad de los husillos ya que las muestras de PET extruidas a 100 rpm (líneas rojo y azul)

muestran menor reducción en PM que las muestras extruidas a 500 rpm (líneas verde y morada). Ha sido ampliamente reportado que el aumento de la velocidad de rotación de los husillos resulta en una mayor generación de fricción y transmisión de esfuerzo sobre el material extruido y, por lo tanto, un mayor efecto sobre la degradación de polímeros [86,87]. Además, analizando el efecto de  $t_m$  sobre desplazamiento del PM de los PET extruidos con una velocidad de tornillos de 100 rpm se observa que el sistema que presentó un  $t_m$  de 199 s (línea azul) mostró una menor reducción de PM que el material que presentó una  $t_m$  de 442 s (línea roja). Esta tendencia se observó también en los PET extruidos con una velocidad de los husillos de 500 rpm, con lo que se puede generalizar que a menor  $t_m$  hay una menor caída del peso molecular.



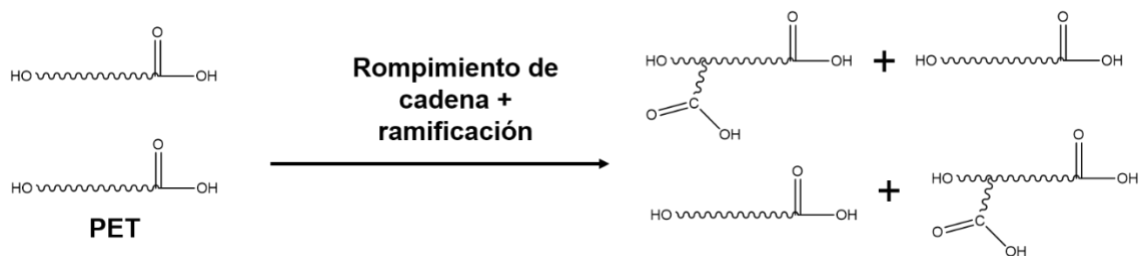
**Figura 22.** Efecto  $t_m$  y las velocidades de husillos y de alimentación sobre la DPM de muestras de PET extruidas.

En la **Tabla 5** se muestra los cambios en Mn ocurridos en los procesos de extrusión en función del  $t_m$ , las velocidades de tornillo y alimentación de PET. El Mn del PET no extruido es de 30,337 g-gmol<sup>-1</sup> y disminuye en todos los casos después de los procesos de extrusión. Tal como se discutió en el análisis cualitativo de la **Figura 22**, la caída del PM no está relacionada directamente con el  $t_m$  y que es la velocidad de tornillos el parámetro que más influye en la disminución de Mn. Esto se confirma de manera cuantitativa cuando se comparan los valores de Mn obtenidos para las muestras extruidas a 100 rpm y alimentadas a 3 y 9 kg-h<sup>-1</sup> que registran valores de Mn de 21 522 y 22 458 g-gmol<sup>-1</sup>, respectivamente (disminución del 29 y 26 % con respecto al blanco), mientras que las muestras extruidas a la velocidad de los husillos de 500 rpm y alimentando el PET de 3 a 9 kg-h<sup>-1</sup> se obtienen valores de Mn bajos de 16 952 y 17 775 g-gmol<sup>-1</sup>, respectivamente (disminución del 44 y 41%). A partir de los resultados obtenidos se puede confirmar que la velocidad de los husillos es el parámetro que más influye en la reducción del PM del PET extruido, seguido por  $t_m$ .

**Tabla 5.** Efecto de las condiciones de procesamiento en el tiempo de residencia ( $t_m$ ), peso molecular promedio en número (Mn) y contenido de grupo final carboxilo (COOH) teórico y experimental

| <b>Vel. Husillo</b><br>(rpm) | <b>Vel. Alimentación</b><br>(Kg-h <sup>-1</sup> ) | <b><math>t_m</math></b><br>(s) | <b>Mn</b><br>(g-mol <sup>-1</sup> ) | <b>COOH</b><br>( $\mu\text{eq-g}^{-1}$ )<br><b>Experimental</b> | <b>COOH</b><br>( $\mu\text{eq-g}^{-1}$ )<br><b>Teórico</b> |
|------------------------------|---|--------------------------------|-------------------------------------|---|--|
| ----                         | -----   | -----                          | 30 337                              | 25.5 ( $\pm$ 2.35)  | 32.96  |
| <b>100</b>                   | 3   | 442                            | 21 522                              | 73.5 ( $\pm$ 1.07)  | 46.46  |
| <b>100</b>                   | 9   | 199                            | 22 458                              | 75.2 ( $\pm$ 1.43)  | 44.52  |
| <b>500</b>                   | 3   | 283                            | 16 952                              | 115.3 ( $\pm$ 2.58)   | 58.99  |
| <b>500</b>                   | 9   | 132                            | 17 775                              | 124.6 ( $\pm$ 2.47)   | 56.25  |

Otra forma de analizar los cambios en el peso molecular en polímeros de estructura lineal se relaciona con la cuantificación de los grupos funcionales en los extremos de cadena. En el caso del PET, por ejemplo, se determina el número de hidroxilo o de ácido. En la **Tabla 5** se muestra el contenido de grupo carboxilo (COOH) determinado de manera experimental y los valores teóricos calculados con la ecuación de Jacques a partir de los valores de  $M_n$  [4]: Como comenta López-Barajas en su tesis de Maestría [3], la aplicación de la ecuación de Jacques se fundamenta en tres consideraciones: las cadenas de PET son lineales y de PM similar, hay un grupo ácido y un hidroxilo en cada extremo de la cadena de PET y el valor de  $M_n$  es representativo del tamaño promedio de las moléculas de PET [4]. Comparando el contenido de ácido experimental ( $25.5 \mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$ ) con respecto al teórico del PET no extruido ( $32.96 \mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$ ) se observa una diferencia de casi 23% del primero con respecto al segundo. López-Barajas relacionó el menor contenido de ácido experimental con respecto al teórico con el hecho de que la síntesis del PET se lleva a cabo por medio de la condensación con BHTE (Figura 1) y no con la condensación de TPA + EG (**Figura 2**). Por otra parte, analizando los valores de contenido de ácido determinados por titulación se observó que en los PET extruidos utilizando una velocidad de tornillos de 100 rpm los valores de contenido de ácido casi se triplicaron con respecto al blanco, mientras que los extruidos a 500 rpm casi se quintuplicaron. La tendencia donde el mayor impacto sobre la formación de extremos ácido en el PET es similar a la observada con la caída del PM, sin embargo, la caída en el PM del PET es del orden de 30 y 50% para los materiales extruidos a 100 y 500 rpm, respectivamente, mientras que el aumento del contenido de ácido en los PET extruidos a 100 y 500 rpm es del orden de 300 y 500%, respectivamente. La diferencia entre el rompimiento de cadena y la generación de extremos ácido se hace también evidente al analizar las diferencias entre el contenido de ácido teórico con el experimental. Ya que los valores teóricos del contenido de ácido fueron calculados a partir de  $M_n$  y considerando igual número de extremos hidroxilo y ácido, el hecho de haber determinado por titulación un contenido de extremos de cadena ácido cercano al doble del teórico calculado, es indicativo de la formación de injertos con grupos ácido terminales debido a la degradación térmica de las cadenas de PET (**Figura 23**), tal como lo discutió López-Barajas [3].



**Figura 23.** Formación de ramificaciones con terminación ácido durante el reprocesado del PET [3].

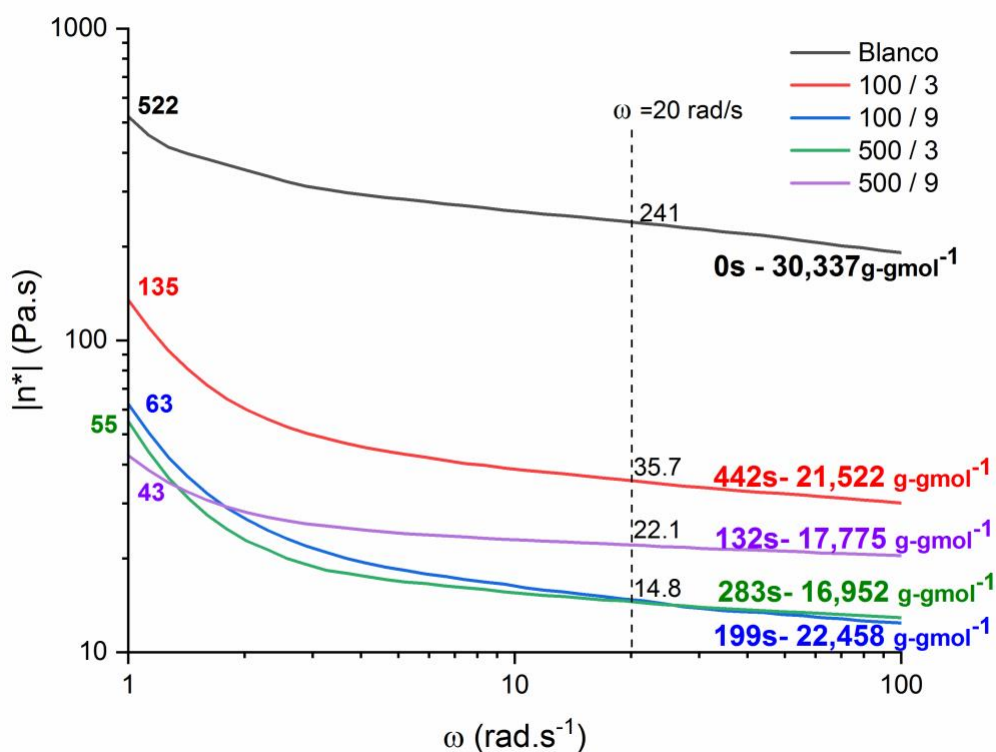
### 5.3.1.2. Propiedades de flujo

Las propiedades reológicas de las resinas poliméricas son altamente dependientes del peso molecular y la estructura de las macromoléculas. En la **Figura 24** se muestra el comportamiento de la viscosidad compleja del PET (blanco) y del R-PET extruido a diferentes condiciones de procesamiento. En el gráfico se muestra que el PET virgen (Blanco) presenta un comportamiento pseudoplástico con dos pendientes de disminución de  $\eta^*$  con respecto al aumento de  $\omega$ . Inesperadamente, la pendiente más pronunciada se observa entre 1 y 2 rad/s, mientras que la pendiente menos pronunciada se presenta en el intervalo de 3 a 100 rad/s. Los R-PET muestran un comportamiento pseudoplástico similar al observado en el blanco, donde la primera pendiente es más pronunciada que la segunda. Sin embargo, la frecuencia donde se produce el cambio de pendiente se presenta a valores mayores, salvo para el material que tuvo el menor tiempo de residencia dentro del extrusor. Debido a la disminución del PM, los valores de viscosidad de las muestras de PET extruido son menores que los valores de viscosidad del PET virgen.

El análisis cuantitativo de la  $\eta^*$  a bajas  $\omega$  (1 rad/s) deja ver que la muestra de PET virgen presenta un valor de 522 Pa-s y  $PM = 30,337 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mientras que las muestras de PET extruidas tienen valores de  $\eta^*$  de 135, 63, 55 y 43 Pa-s y PM de 21,522, 22,458, 16,952 y 17,775, respectivamente. Los valores de  $\eta^*$  presentan cierta concordancia con los valores de PM correspondientes. Analizando la muestra de PET extruida a una velocidad de husillos de 500 rpm y alimentada a 9 kg/h presenta un mayor PM, pero una menor  $\eta^*$ . Esto podría deberse a que esta muestra también presenta una mayor diferencia entre los contenidos de grupos ácido experimental y teórico, esto podría deberse a la presencia de un



mayor número de injertos de cadenas y, como lo sugiere el trabajo de López-Barajas, los polímeros con estructuras ramificadas presentan menor viscosidad que los polímeros lineales con PM similar. Por otra parte, el análisis cuantitativo de  $\eta^*$  a frecuencias más altas, por ejemplo, a una frecuencia de 20 rad/s, deja ver que la viscosidad cae a 36, 22, 15 y 15 Pa·s para las muestras de PET que presentaron PM de 21,522, 17,775, 22,458 y 16,952, respectivamente. En este intervalo de frecuencia la concordancia entre el PM y  $\eta^*$  es menos evidente, principalmente porque la muestra que fue alimentada a una velocidad de 9 kg/h y extruida a una velocidad de husillos de 500 rpm presentó la mayor disminución del PM y el mayor grado número de injertos de cadena con extremos ácido y, por lo tanto, el mayor efecto sobre el comportamiento reológico de la muestra.



**Figura 24.** Efecto de la velocidad de husillos (100 y 500 rpm) y velocidad de alimentación (3 y 9 kg·h⁻¹) en la viscosidad compleja del PET.

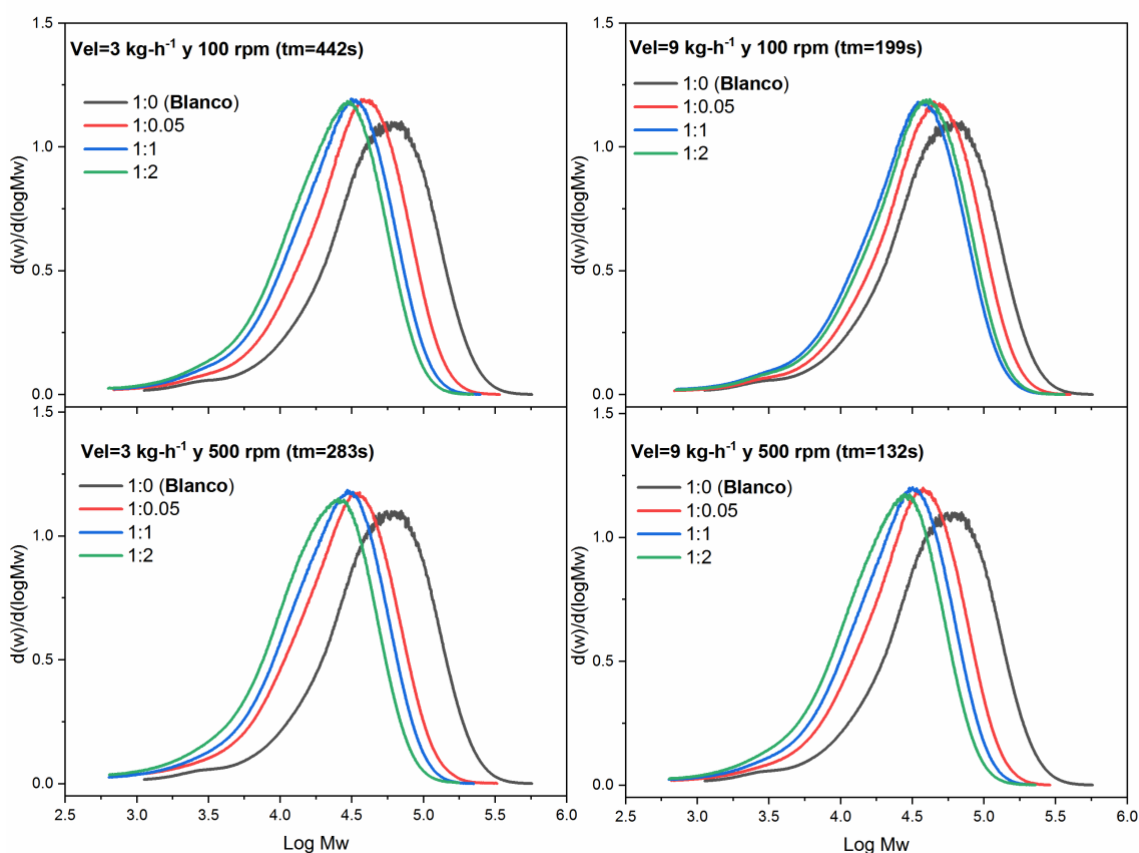
### 5.3.2. Degradación controlada del PET mediante glicólisis por REX

Con el objetivo de estudiar el efecto de diferentes relaciones molares PET: Butanodiol (1:0.05, 1:1 y 1:2) se analizaron los cambios al  $M_n$ , contenido de carboxilos (COOH) y propiedades de flujo de muestras de PET procesadas bajo las mismas condiciones de extrusión descritas en la **Tabla 1**. Los resultados de las caracterizaciones se muestran a continuación.

#### 5.3.2.1. Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y contenido de carboxilos

En la sección anterior se estudió el efecto de la variación de las condiciones del proceso que más efecto tienen sobre el tiempo de residencia. López-Barajas demostró que la viscosidad del polímero extruido afecta el tiempo de residencia dentro del extrusor en condiciones de proceso similares, sin embargo, también reportó que las tendencias con respecto a la variación de los parámetros de control del proceso de extrusión no varían con el cambio de viscosidad del extruido [10]. En la **Figura 25** se presentan los efectos combinados de la velocidad de husillos (100 o 500 rpm), alimentación (3 o 9 kg-h<sup>-1</sup>) y de la relación molar PET:1,4-Butanodiol (1:0.05, 1:1 y 1:2) sobre las curvas de DPM de materiales extruidos. Analizando los gráficos no se logra apreciar una relación directa entre el parámetro  $t_m$  y el desplazamiento de las DPM hacia menor PM, dado que el material extruido bajo las condiciones que produjeron el mayor  $t_m$  (442 s) exhibe corrimientos de la DPM similares al material con un menor  $t_m$  (132 s). Por otro lado, en todos los sistemas se observó que la concentración del diol influye con el peso molecular. Se registra una caída en el PM con respecto al blanco, al incrementar la relación de diol, como producto de la degradación termo-mecánica en sinergia con el proceso glicolítico, sin llegar a descartar un proceso hidrolítico. Por otro lado, al examinar el efecto del  $t_m$  sobre el corrimiento de las curvas DPM a una rotación de husillos fija (100 o 500 rpm). Se puede diferenciar que para las muestras obtenidas a 100 rpm, los sistemas con menor  $t_m$  (199 s, 9 kg-h<sup>-1</sup>) presentan una menor caída en el PM, en contraste con los materiales con mayor  $t_m$  (442 s, 3 kg-h<sup>-1</sup>). Esta tendencia también se observa en los PET extruidos a una rotación de husillos alta (500 rpm,  $t_m$ = 132 y 283 s). Por lo que, se puede generalizar que manteniendo la rotación de husillos fija, los materiales con menor  $t_m$  presentará una menor reducción en el PM y por lo tanto un

pequeño corrimiento de las curvas DPM hacia valores menores PM, cuando se comparan con respecto al blanco. Por otro lado, las gráficas de DPM dejan en evidencia que la velocidad de los husillos continúa siendo el factor con mayor peso en el desplazamiento y reducción de PM. Por ejemplo, las muestras alimentadas a  $3\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  y extruidas a 100 rpm ( $t_m=442$ ) muestran una menor reducción de PM, en comparación con las muestras obtenidas al incrementar la rotación de husillos a 500 rpm ( $t_m= 283$ ). Este comportamiento también lo exhiben las muestras obtenidas a  $9\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . Este comportamiento puede ser generalizado para este estudio, es decir, al variar la rotación de los husillos de 100 a 500 rpm manteniendo fija la alimentación del PET ( $3$  o  $9\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Las muestras con mayor  $t_m$  mostrarán una menor reducción en el PM y un pequeño desplazamiento de las curvas DPM con respecto al blanco, que las muestras con un menor  $t_m$ .



**Figura 25.** Curvas de distribución de peso molecular del R-PET a diferente velocidad de husillo (100 y 500 rpm), relación molar de PET- 1,4-butanodiol (1:0.05, 1:1 y 1:2) y velocidad de alimentación ( $3\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  y  $9\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )

En cuanto a los cambios en  $M_n$  ocasionados por el proceso de glicólisis en función del  $t_m$ , velocidad de alimentación, rotación de husillos y contenido de diol. En la **Tabla 6**, se hace un análisis cuantitativo para cada sistema extruido. El  $M_n$  del PET no extruido es de 30,337  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  y disminuye en la mayoría de los casos después de los procesos de extrusión y al incrementar la relación de diol en el sistema. Un ejemplo de lo descrito anteriormente se aprecia en los PET extruidos a 3  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  y 100 rpm. Los valores de  $M_n$  registrados son de: 16 400 al emplear una relación baja de diol (1:0.05), 13 532 para una relación intermedia (1:1) y de 11 841 al emplear la relación más alta relación de diol (1:2). Al comparar estos valores con el blanco ( $M_n= 30\ 337\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), se observa una reducción del 46% (1:0.05), 55% (1:1) y del 61%, esta tendencia se observó en la mayoría de los sistemas con excepción de las muestras extruidas a 9  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  y 100 rpm. En este sistema se observa un aumento en  $M_n$  de 15 541 a 16 696  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  cuando se elevó la relación PET: diol de 1:1 a 1:2, representando una reducción del 48 y 45% respectivamente, con respecto al PET sin procesar. Por otro lado, tal como se discutió en el análisis cualitativo de la **Figura 25**, el  $t_m$  no tiene relación directa con el PM. No obstante, se observó que las muestras con menor  $t_m$  obtenidas a una rotación de husillos fija (100 o 500 rpm), exhibieron una menor reducción en el PM y en el desplazamiento de las curvas de DPM, en contraste con las muestras con un  $t_m$  más alto. Lo anterior puede ser corroborado cuantitativamente a partir de los datos obtenidos para los PET extruidos a 100 rpm y alimentados a 3 y 9  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  ( $t_m$  de 442 y 199 s respectivamente). Las muestras con menor  $t_m$  (199 s) registraron valores de 19 301  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (baja relación, 1:0.05) y 16 696  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (alta relación, 1:2). Estos valores resultan ser más altos a los reportados para las muestras con mayor  $t_m$ ,  $M_n$  de 16 400  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (1:0.05) y 11841  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (1:2). La diferencia entre cada uno de los sistemas es del 15% (1:0.05) y 29% (1:2) y de aproximadamente 45 y 61% cuando se compara el valor  $M_n$  de la relación 1:2, con el valor del blanco ( $M_n= 30\ 337\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Por otro lado, a partir de las curvas de DPM, se evidenció que la rotación de los husillos es un factor determinante en el decremento del  $M_n$  cuando actúa en sinergia con el diol. Las muestras con mayor  $t_m$ , mostraron una menor reducción en el PM y un pequeño desplazamiento de las curvas DPM con respecto al blanco, que las muestras con un menor  $t_m$ . Lo anterior puede ser ejemplificado de manera cuantitativa cuando se comparan los valores de  $M_n$  obtenidos para las muestras alimentadas a 3  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  y extruidas a 100 y 500 rpm ( $t_m$  de 442 y 283 s

respectivamente, filas color azul). Cuando la rotación se fijó en 100 rpm ( $t_m=442$  s), los valores de  $M_n$  de las muestras obtenidas fueron  $16\ 400\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (baja relación, 1:0.05) y  $11\ 841\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (alta relación, 1:2). Estos valores resultan ser más altos que los obtenidos a una alta rotación de husillos (500 rpm,  $t_m=283$  s),  $M_n$  de  $13\ 436\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (1:0.05) y  $10\ 013\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (1:2). Representando una diferencia entre los sistemas del 18% (baja relación) y 15% (alta relación), y de hasta aproximadamente 61 y 67% con respecto al blanco ( $M_n=30\ 337\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Estos resultados ponen en evidencia que la disminución en el valor de  $M_n$  se debe principalmente al cambio en la velocidad de los husillos en sinergia con el diol y no al tiempo que el material residió en el extrusor. Siendo el material con  $t_m$  de 283 s con una alta rotación de husillos y relación de diol (500 rpm, 1:2) el que registra la mayor disminución de PM en el PET, obteniéndose un valor mínimo de  $M_n$  de  $10\ 013\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  representando una reducción del 67% con respecto al valor del PET sin procesar ( $30\ 337\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

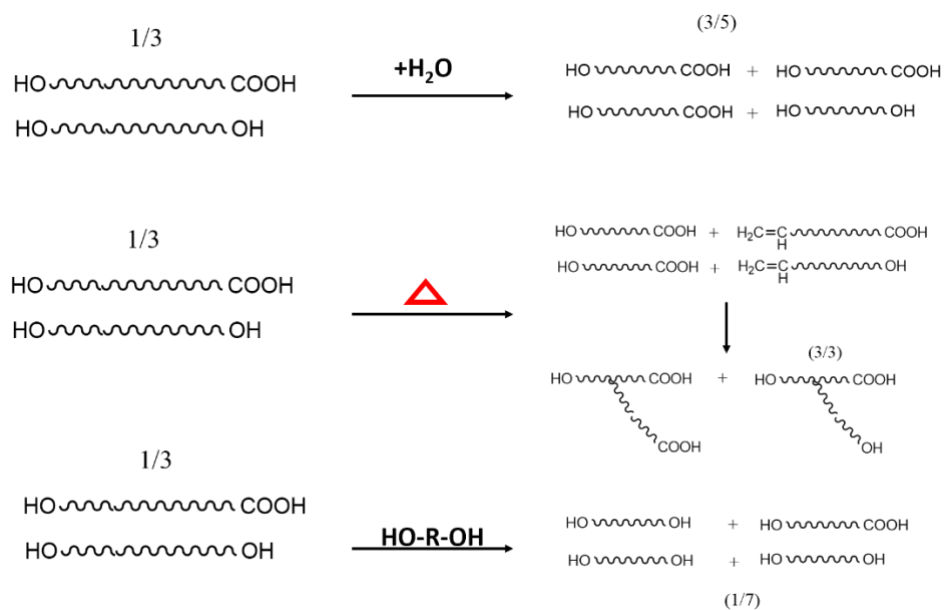
Por otra parte, dado que se induce además de una degradación termo-mecánica una glicolítica por la presencia del butanodiol, es necesario conocer el comportamiento del contenido de grupos COOH en función a las variables de proceso manipuladas, ya que serán estos grupos los que nos darán un indicio de cambios no solo en el peso molecular si no también en la estructura química del PET. En la **Tabla 6** se muestra la diferencia en el contenido de grupos carboxilo terminales ( $\% \Delta$  COOH) determinados experimentalmente con respecto al valor teórico. En función de la concentración de diol, el  $\% \Delta$  COOH exhibe una reducción en su valor al elevar la relación de diol en cada uno de los sistemas de PET extruido, comportamiento que se puede apreciar en la mayoría de los sistemas. Sin embargo, las muestras extruidas a  $9\ \text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  y 100 rpm no exhiben esta tendencia. Las muestras registran un aumento en el  $\% \Delta$  COOH con respecto al teórico de 52 a 84%, al elevar la concentración de 1:1 a 1:2, obteniéndose el valor máximo reportado. El hecho de haber determinado por titulación un contenido de extremos de cadena mayor al teórico calculado (desviación positiva,  $\% \Delta$  COOH), es indicativo de la formación de injertos con grupos ácido terminales debido a la degradación térmica de las cadenas de PET (**Figura 26**), tal como lo discutió López-Barajas [10]. Mientras que un decremento en este valor, sugiere un aumento de estructuras lineales con grupos hidroxilo terminales producto del favorecimiento de la degradación glicolítica y/o hidrolítica sobre la térmica [88,89], **Figura 26**. Por otro lado, analizando el efecto del  $t_m$  en muestras obtenidas a una rotación de

husillos fija (100 o 500 rpm). Se percibe que los PET obtenidos a un menor  $t_m$ , muestran una mayor desviación con respecto al valor teórico de grupos carboxilo ( $\% \Delta$  COOH) y un valor mayor en el PM en comparación con las muestras con un  $t_m$  más alto. Lo anterior puede ser ejemplificado a partir de los datos de las muestras extruidas a 100 rpm con  $t_m$  de 199 y 442 s. El primer sistema registra valores de  $\% \Delta$  COOH de 77 % (1:0.05), 52% (1:1) y 84% (1:2) las cuales representan una mayor desviación que el segundo sistema, 54% (1:0.05), 30% (1:1) y 15% (1:2). Lo anterior puede ser atribuido a la eficiencia del mezclado del diol en el PET, ya que al mantener la rotación fija de los husillos, el sistema con menor  $t_m$ , mostrará un pobre mezclado por lo tanto, una escasa homogeneización PET/diol, favoreciendo el proceso térmico y/o hidrólisis (mayor desviación en  $\% \Delta$  COOH. Por otra parte, al variar la rotación de los husillos de 100 a 500 rpm manteniendo constante la alimentación del PET, las muestras con mayor  $t_m$  registran una mayor diferencia de  $\% \Delta$  COOH y un mayor PM, en contraste con las muestras obtenidas a menor  $t_m$ . Un ejemplo de lo anterior se presenta en el sistema de PET alimentado a  $3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$  y extruido a 100 rpm, el cual muestra un  $t_m$  de 442 s y cuyos valores de  $\% \Delta$  COOH de 54% (relación 1:0.05), 30% (relación 1:1) y 15 % (relación 1:2) resultan ser mayor cuando se comparan con el material extruido a 500 rpm ( $t_m$  de 283 s)  $\% \Delta$  COOH de 34% (1:0.05), 11% (1:1) y -7 % (1:2). La desviación positiva de  $\% \Delta$  COOH o la reducción en este parámetro nos da un indicio de cambios en la reología del polímero, y será en su discusión en donde se aprecie el impacto ocasionado por este parámetro.

**Tabla 6.** Parámetros físicos del R-PET a diferentes condiciones de procesamiento

| Condiciones de procesamiento                            | 1:0.05                    |             | 1:1                       |             | 1:2                       |             |
|---|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
|   | Mn<br>g-mol <sup>-1</sup> | %Δ<br>COOH* | Mn<br>g-mol <sup>-1</sup> | %Δ<br>COOH* | Mn<br>g-mol <sup>-1</sup> | %Δ<br>COOH* |
| 100 rpm y 3 kg-h <sup>-1</sup><br>t <sub>m</sub> = 442s | 16,400                    | 54%         | 13,532                    | 30%         | 11,841                    | 15%         |
| 100 rpm y 9 kg-h <sup>-1</sup><br>t <sub>m</sub> =199s  | 19,301                    | 77%         | 15,541                    | 52%         | 16,696                    | 84%         |
| 500 rpm y 3 kg-h <sup>-1</sup><br>t <sub>m</sub> = 283s | 13,436                    | 34%         | 11,990                    | 11%         | 10,013                    | -7%         |
| 500 rpm y 9 kg-h <sup>-1</sup><br>t <sub>m</sub> = 132s | 15,772                    | 46%         | 13,171                    | 29%         | 11,339                    | 4%          |

Nota: \*ΔCOOH= (Valor Experimental – Valor teórico)/Valor teórico.



**Figura 26.** Diagrama de degradación por glicólisis [89], termomecánica [21,90] e hidrolítica del PET.

### 5.3.2.2. Viscosidad compleja

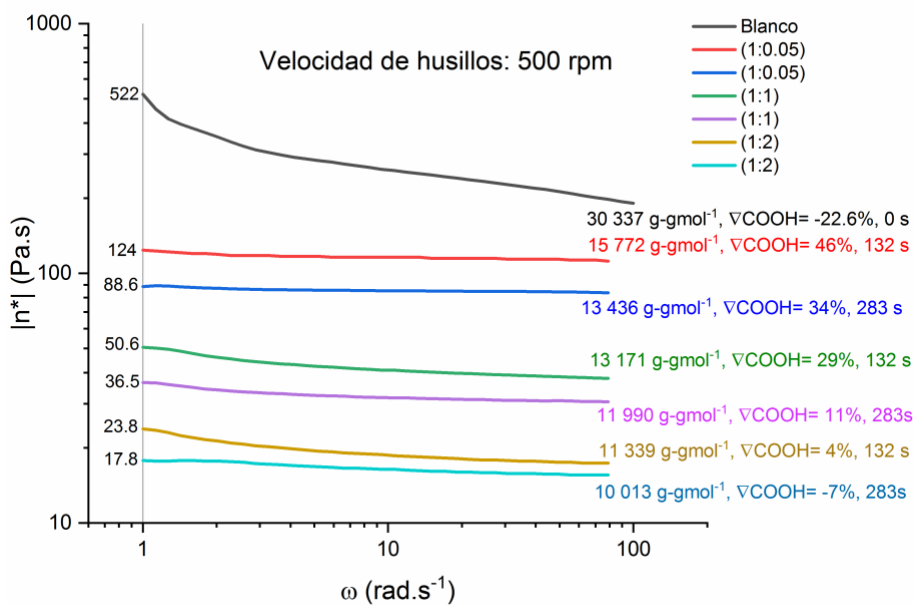
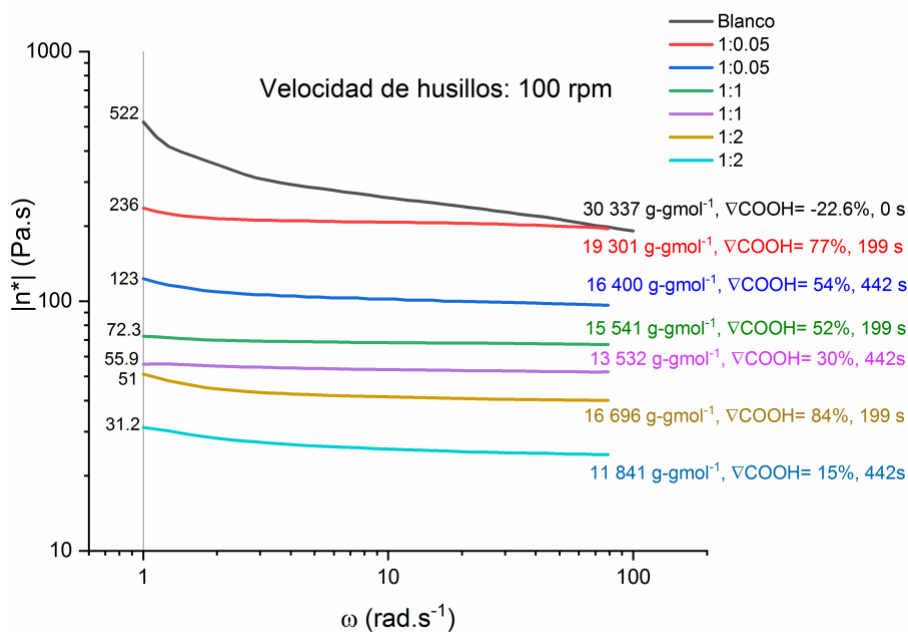
En la **Figura 27** se muestra el comportamiento de la viscosidad compleja del PET (blanco) y del R-PET extruido a diferentes condiciones de procesamiento y contenido de butanodiol (1:0.05, 1:1 y 1:2). En el gráfico se muestra que el PET virgen (Blanco) presenta un comportamiento pseudoplástico con dos pendientes de disminución de  $\eta^*$  en función de la  $\omega$ . La pendiente más pronunciada se observa entre 1 y 2  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ , mientras que la segunda pendiente se presenta en el intervalo de 3 a 100  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . Para el caso del PET preparado a 100 rpm, muestra un comportamiento newtoniano con excepción de las muestras extruidas a baja relación de diol (1:0.05, línea azul, 442 s) y a alta relación de diol (línea café y azul claro, 199 y 442 s). Estas muestras presentan un comportamiento pseudoplástico con una primer pendiente menos pronunciada que el blanco. De igual forma, las muestras preparadas a 500 rpm, con  $t_m$  de 132 s y relación de diol 1:1 (línea verde) y 1:2 (línea café) presentan un comportamiento del tipo no-newtoniano.

A partir del análisis cuantitativo de la  $\eta^*$  a bajas frecuencias ( $\omega=1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) sobre las muestras extruidas a 100 rpm, se puede ver que la muestra virgen presenta un valor de 522 Pa-s y  $PM = 30,337 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Mientras que las muestras extruidas con un menor  $t_m$ , 199 s, presentan valores mayores  $\eta^*$  y PM, correspondientes a 236, 72.3 y 51 Pa-s y PM de 19,301, 15,541 y 16,696  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  cuando se incrementa la relación molar de diol de 1:0.05 a 1:2. Estos valores resultan ser mayores a los registrados por las muestras con mayor  $t_m$ , 442 s, cuyos valores de  $\eta^*$  resultan ser de 123, 55.9, 31.2 Pa-s y PM de 16,400, 13,532 y 11,841  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  conforme se incrementa la relación PET:diol. Sin embargo, analizando con más detalle la gráfica., la muestra de PET extruida a una alta concentración de diol (1:2) y un  $t_m$  de 199s (línea café), presenta un mayor PM, pero una menor  $\eta^*$  en todo el intervalo de frecuencia. Además, esta muestra también presenta una mayor diferencia entre los contenidos de grupos ácido experimental y teórico, lo cual sugiere la presencia de un mayor número de injertos y, como lo indica el trabajo de López-Barajas, los polímeros con estructuras ramificadas presentan menor viscosidad que los polímeros lineales con igual PM.

Por su parte, las muestras extruidas a 500 rpm presentan una tendencia similar, en donde las muestras con menor  $t_m$ , exhiben una mayor viscosidad a bajas frecuencias ( $\omega=1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y



mayor PM, que las muestras con mayor  $t_m$ , al incrementar la relación PET: diol de 1:0.05 a 1:2. Las muestras con menor  $t_m$ , 132s, registran valores de  $\eta^*$  de 124, 50.6 y 23.8 Pa-s y PM de 15,772, 13,171 y 11,339 g-mol<sup>-1</sup> respectivamente, conforme se incrementó el contenido de diol en el sistema. Por otro lado, las muestras con mayor  $t_m$ , 283 s, registran valores de  $\eta^*$  de 88.6, 36.5 y 17.8 Pa-s y PM de 13,436, 11,990 y 10,013 g-mol<sup>-1</sup>, respectivamente. A partir de estos datos se puede apreciar que los valores de viscosidad guardan cierta concordancia con el PM, sin presentar muestras con PM alto y baja viscosidad. Por otro lado, a las muestras extruidas a 500 rpm permite elucidar el impacto que conlleva el incremento en este parámetro, ya que el valor de viscosidad disminuye drásticamente hasta un 96% con respecto al blanco, cuando las muestras son extruidas empleando una alta relación de diol (línea azul claro y café). A partir de los datos de las dos muestras extruidas a 500 rpm y una alta relación de diol. El PET con un mayor  $t_m$  (283 s, línea azul claro), registra no solo el valor de viscosidad compleja más baja 17.8 Pa-s, si no que presenta el valor mínimo de  $M_n$  (10 013 g-mol<sup>-1</sup>), por lo que podría ser catalogada como la condición más agresiva a la cual fue sometido el PET.



**Figura 27.** Curvas viscosidad compleja del R-PET en función del  $\eta_m$  y relación molar PET:diol (1:0.05, 1:1 y 1:2) obtenidas a 100 rpm y 500 rpm.

## 6. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el desarrollo de esta investigación, se concluye sobre algunos puntos clave, evidenciando la validación de la hipótesis así como de los objetivos específicos planteados.

- La activación ácida con  $\text{HNO}_3$  en la superficie de la laja de vidrio produce un aumento significativo en la cantidad de grupos hidróxilo en la superficie de la laja así como una superficie limpia, lisa y exenta de impurezas en contraste con aquellas partículas de vidrio activadas con  $\text{HCl}$ .
- Las partículas de vidrio activadas con  $\text{HNO}_3$  y, posteriormente sililadas en un medio polar (Etanol), exhiben la mayor inserción de silano en las partículas de vidrio en contraste con el medio no polar (Tolueno). La mayor cantidad de inserciones de grupo silano en las partículas de vidrio se registra para las reacciones con una concentración de hasta el 1% en peso de aminosilano en etanol. Por otra parte, las partículas sililadas en etanol producen una capa homogénea y gruesa con una superficie áspera en comparación con las lajas sililadas en tolueno las cuales exhiben una capa no uniforme en ciertas zonas de la partícula.
- Las muestras sililadas exhiben las siguientes características. 1) El grupo amino injertado en el silano no se encuentra protonado debido que no hay señales en el espectro XPS de este comportamiento (señal a 401.5 eV de  $\text{N}^+$ ), y 2) La interacción entre el silano y las lajas de vidrio se realizó por medio de los silanoles formados por la hidrólisis del aminosilano y no por la reacción entre el grupo amino y los -OH superficiales en la laja.
- En cuanto a las condiciones de proceso para la degradación vía REX del Polietilentereftalato. El aumento de la velocidad de alimentación es más eficiente para reducir el  $t_m$ , aunque afecta negativamente la eficiencia del mezclador distributivo durante el proceso de extrusión de PET. Mientras que el aumento de la velocidad de los tornillos produce una disminución del  $t_m$ , pero no afecta la

amplitud de la DTR y por lo tanto no afecta el mezclado distributivo durante el proceso de extrusión.

- Para los sistemas degradados vía REX-glicólisis. En todos los sistemas se registra una caída en el PM con respecto al blanco al incrementar la concentración de diol, como producto de la degradación termomecánica en sinergia con el proceso de glicolítico, sin llegar a descartar un proceso hidrolítico.
- El parámetro de proceso que produce un decremento significativo en el Mn es la velocidad de los husillos en sinergia con el diol, dado que se logra obtener una reducción del 67% de Mn con respecto al valor del PET sin procesar ( $30\ 337\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) cuando la velocidad de husillos y la relación de diol es alta.
- Al elevar la relación de diol en cada uno de los sistemas de PET extruido, existe una tendencia de decremento en el  $\% \Delta\ \text{COOH}$ , indicando que la formación de grupos finales OH es mayor, comportamiento que se puede apreciar en la mayoría de los sistemas, salvo para las muestras extruidas a  $9\ \text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  y 100 rpm, las cuales registran un valor máximo de  $\% \Delta\ \text{COOH}$  (alto contenido de extremos de COOH).
- Las muestras con una alta desviación positiva de grupos ácidos, presentan características reológicas análogas a los polímeros con estructuras ramificadas (injertos con grupos ácido terminales), a consecuencia de la degradación térmica y el proceso de glicólisis.
- El material extruido a 500 rpm y una alta relación de diol presentó un alto contenido de grupos finales hidroxilo (OH), inferencia que se realiza con base en la disminución del parámetro  $\% \Delta\ \text{COOH}$ . Esta condición de proceso podría ser catalogada como la más agresiva a la cual fue sometido el PET, dado que se presentó un decremento significativo en el PM y en la viscosidad intrínseca.
- Se obtuvo un PET con un alto contenido de extremos COOH cuando las condiciones de extrusión se fijaron en  $9\ \text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  y 100 rpm, representando la

condición con el valor máximo de %Δ COOH y con características reológicas análogas de un sistema con presencia de injertos.

## 7. TRABAJO A FUTURO

En perspectiva estos resultados dan pie a investigaciones futuras tales como, el estudio del efecto de parámetros de mezclado: velocidad de husillos, alimentación y porcentaje de concentrado. Además, de la permeabilidad al oxígeno, comportamiento mecánico y reológico de los compósitos preparados y el posible mecanismo de reacción del PET y la laja modificada.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H.Müller and R. Gätcher, *Plastics Additives Handbook*, 3.ed, Hanser Publishers, Munich, 1990.
- [2] C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films, *Polym. Degrad. Stab.* 67 (2000) 149–158. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00104-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00104-4).
- [3] F. Lopez-Barajas, *Estudio del efecto del procesamiento y extensión de cadena sobre las propiedades reológicas y mecánicas del PET. Una alternativa al reciclado*, Centro de Investigación en Química Aplicada, 2014.
- [4] B. Jacques, J. Devaux, R. Legras, E. Nield, Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends: influence on polyester molecular structure and thermal behaviour, *Polymer (Guildf)*. 37 (1996) 1189–1200. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)80846-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)80846-9).
- [5] S. Thumsorn, K. Yamada, Y.W. Leong, H. Hamada, Thermal decomposition kinetic

and flame retardancy of CaCO<sub>3</sub> filled recycled polyethylene terephthalate/recycled polypropylene blend, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 1245–1256.  
<https://doi.org/10.1002/app.37673>.

- [6] N. Shaari Balakrishna, H. Ismail, N. Othman, Processing, Mechanical, and Thermal Properties of Polypropylene/Rattan Powder/Talc Hybrid Composites, *BioResources*. 8 (2013) 6409–6423. <https://doi.org/10.15376/biores.8.4.6409-6423>.
- [7] T.E. Long, *Modern Polyesters : Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, Wiley Series in Polymer Science, 2003.
- [8] D. V. Rosato, D. V. Rosatot, *Reinforced Plastics Handbook Third edition*, (2004) 1113.
- [9] A.L.F. de M. Giraldi, J.R. Bartoli, J.I. Velasco, L.H.I. Mei, Glass fibre recycled poly(ethylene terephthalate) composites: mechanical and thermal properties, *Polym. Test.* 24 (2005) 507–512. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.11.011>.
- [10] S.S.G. Santos, M.B.B. Pereira, R.K.S. Almeida, A.G. Souza, M.G. Fonseca, M. Jaber, Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior, *J. Hazard. Mater.* 306 (2016) 406–418.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.042>.
- [11] D. Olmos, J. González-Benito, Visualization of the morphology at the interphase of glass fibre reinforced epoxy-thermoplastic polymer composites, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 1487–1500. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.01.004>.
- [12] G. Arslan, M. Özmen, B. Gündüz, X. Zhang, M. Ersöz, Surface modification of glass beads with an aminosilane monolayer, *Turkish J. Chem.* 30 (2006) 203–210.
- [13] A.R. Yadav, R. Sriram, J.A. Carter, B.L. Miller, Comparative study of solution–phase and vapor–phase deposition of aminosilanes on silicon dioxide surfaces, *Mater. Sci. Eng. C.* 35 (2014) 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.11.017>.
- [14] E. Saldívar-Guerra, E. Vivaldo-lima, *HANDBOOK OF POLYMER SYNTHESIS*,

CHARACTERIZATION, AND PROCESSING, 2013.

- [15] B.. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, G. Gupta, Polyesters and polyamides, CRC Press, Cambridge, n.d.
- [16] Y. Ichikawa, T. Mizukoshi, Bionolle (Polybutylenesuccinate), in: 2011: pp. 285–313. [https://doi.org/10.1007/12\\_2011\\_145](https://doi.org/10.1007/12_2011_145).
- [17] K. Fukushima, M.-H. Wu, S. Bocchini, A. Rasyida, M.-C. Yang, PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications, Mater. Sci. Eng. C. 32 (2012) 1331–1351. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.005>.
- [18] T.S. Gomes, L.L.Y. Visconte, E.B.A. V. Pacheco, Life Cycle Assessment of Polyethylene Terephthalate Packaging: An Overview, J. Polym. Environ. 27 (2019) 533–548. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01375-5>.
- [19] H. Yamashita, Y. Nakano, Polyester : Properties, Preparation and Applications, Nova Science Publisher, New York, 2008.
- [20] G. Cantero, A. Arbelaiz, R. Llano-Ponte, I. Mondragon, Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites, Compos. Sci. Technol. 63 (2003) 1247–1254. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00094-0](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00094-0).
- [21] L.H. Buxbaum, The Degradation of Poly(ethylene terephthalate), Angew. Chemie Int. Ed. English. 7 (1968) 182–190. <https://doi.org/10.1002/anie.196801821>.
- [22] B. Lepoittevin, P. Roger, Poly(ethylene terephthalate), in: Handb. Eng. Spec. Thermoplast., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011: pp. 97–126. <https://doi.org/10.1002/9781118104729.ch4>.
- [23] A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, G. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally, Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate, Egypt. J. Pet. 25 (2016) 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.001>.

- [24] L. Bartolome, M. Imran, B. Gyoo, W. A., D. Hyun, Recent Developments in the Chemical Recycling of PET, in: Mater. Recycl. - Trends Perspect., InTech, 2012: pp. 65–84. <https://doi.org/10.5772/33800>.
- [25] K. Grzebieniak, J. Wesołowski, Glycolysis of PET waste and the use of glycolysis products in the synthesis of degradable co-polyesters, *Fibres Text. East. Eur.* 12 (2004) 21–24.
- [26] A.S. Goje, S. Mishra, Chemical Kinetics, Simulation, and Thermodynamics of Glycolytic Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Waste with Catalyst Optimization for Recycling of Value Added Monomeric Products, *Macromol. Mater. Eng.* 288 (2003) 326–336. <https://doi.org/10.1002/mame.200390034>.
- [27] M. Imran, B.-K. Kim, M. Han, B.G. Cho, D.H. Kim, Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET), *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1686–1693. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.026>.
- [28] N.D. Pingale, S.R. Shukla, Microwave assisted ecofriendly recycling of poly(ethylene terephthalate) bottle waste, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 4151–4156. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.09.019>.
- [29] M. Xanthos, *Functional Fillers for Plastics*, Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/3527605096>.
- [30] T. Vu-Khanh, B. Fisa, Impact fracture of glass-flake reinforced polypropylene, *Polym. Compos.* 7 (1986) 375–382. <https://doi.org/10.1002/pc.750070515>.
- [31] M. Kráčalík, L. Pospíšil, M. Šlouf, J. Mikešová, A. Sikora, J. Šimoník, I. Fortelný, Effect of glass fibers on rheology, thermal and mechanical properties of recycled PET, *Polym. Compos.* 29 (2008) 915–921. <https://doi.org/10.1002/pc.20467>.
- [32] N. Mondadori, R. Nunes, L. Canto, A. Zattera, Composites of Recycled PET Reinforced with Short Glass Fiber, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 25 (2012) 747–764. <https://doi.org/10.1177/0892705711412816>.




- [33] P. Chartier, *Cerámica y Vidrio*, Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr. 53 (2014) 475–484.
- [34] M.. Nieto, J. Rubio, M.. Rodriguez, J.. Otelo, *Tratamientos Superficiales De Vidrios Y Reacción Con*, 1985.
- [35] J. González-Benito, J. Baselga, A.. Aznar, Microstructural and wettability study of surface pretreated glass fibres, *J. Mater. Process. Technol.* 92–93 (1999) 129–134. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00212-5](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00212-5).
- [36] J.. Cras, C.. Rowe-Taitt, D.. Nivens, F.. Ligler, Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization, *Biosens. Bioelectron.* 14 (1999) 683–688. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(99\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(99)00043-3).
- [37] Y. Han, D. Mayer, A. Offenhäusser, S. Ingebrandt, Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization, *Thin Solid Films.* 510 (2006) 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.048>.
- [38] E.P. Plueddemann, *Silane coupling agents*, second, Springer US, 1991. [https://doi.org/10.1016/0143-7496\(92\)90011-J](https://doi.org/10.1016/0143-7496(92)90011-J).
- [39] Y.S. Chun, K. Ha, Y.-J. Lee, J.S. Lee, H.S. Kim, Y.S. Park, K.B. Yoon, Diisocyanates as novel molecular binders for monolayer assembly of zeolite crystals on glass Electronic supplementary information (ESI) available: experimental details. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b205046c/>, *Chem. Commun.* 5 (2002) 1846–1847. <https://doi.org/10.1039/b205046c>.
- [40] Y.M. Kim, J.H. Chang, I.J. Kim, Orientation-controlled self-assembled monolayers of zeolite nanocrystals on glass with 4-diisocyanates as covalent linkers, *J. Ceram. Process. Res.* 11 (2010) 6–10.
- [41] A.T. DiBenedetto, Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review, *Mater. Sci. Eng. A.* 302 (2001) 74–82. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01357-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01357-5).

- [42] H. Frenzel, U. Bunzel, R. Häßler, G. Pompe, Influence of different glass fiber sizings on selected mechanical properties of PET/glass composites, *J. Adhes. Sci. Technol.* 14 (2000) 651–660. <https://doi.org/10.1163/156856100742906>.
- [43] D. Arencón, M.L. Maspoch, J.I. Velasco, The effect of compatibilizing and coupling agents on the mechanical properties of glass bead filled PP/PET blends, *Macromol. Symp.* 194 (2003) 225–232. <https://doi.org/10.1002/masy.200390087>.
- [44] W.R. Broughton, M.J. Lodeiro, G.D. Pilkington, Influence of coupling agents on material behaviour of glass flake reinforced polypropylene, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 506–514. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.12.007>.
- [45] Z. Liu, Q. Pan, C. Xiao, Preparation and vacuum membrane distillation performance of a silane coupling agent-modified polypropylene hollow fiber membrane, *Desalination.* 468 (2019) 114060. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.06.026>.
- [46] C.D. Han, T. Van Den Weghe, P. Shete, J.R. Haw, Effects of coupling agents on the rheological properties, processability, and mechanical properties of filled polypropylene, *Polym. Eng. Sci.* 21 (1981) 196–204. <https://doi.org/10.1002/pen.760210404>.
- [47] H. Yazdani, J. Morshedean, H.A. Khonakdar, Effects of silane coupling agent and maleic anhydride-grafted polypropylene on the morphology and viscoelastic properties of polypropylene–mica composites, *Polym. Compos.* 27 (2006) 491–496. <https://doi.org/10.1002/pc.20217>.
- [48] W.-Y. Chiang, W.-D. Yang, Polypropylene composites. I. Studies of the effect of grafting of acrylic acid and silane coupling agent on the performance of polypropylene mica composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 35 (1988) 807–823. <https://doi.org/10.1002/app.1988.070350320>.
- [49] Y. Nishitani, T. Kajiyama, T. Yamanaka, Effect of silane coupling agent on tribological properties of hemp fiber-reinforced plant-derived polyamide 1010 biomass composites, *Materials (Basel).* 10 (2017) 1040.

<https://doi.org/10.3390/ma10091040>.

- [50] M. Dinari, A. Haghghi, Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticle by three dimensional silane coupling agent and preparation of polyamide/modified- TiO<sub>2</sub> nanocomposites for removal of Cr (VI) from aqueous solutions, *Prog. Org. Coatings*. 110 (2017) 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.044>.
- [51] S. Yu, K.H. Oh, J.Y. Hwang, S.H. Hong, The effect of amino-silane coupling agents having different molecular structures on the mechanical properties of basalt fiber-reinforced polyamide 6,6 composites, *Compos. Part B Eng.* 163 (2019) 511–521. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.148>.
- [52] Y. Zhao, X. Qi, J. Ma, L. Song, Y. Yang, Q. Yang, Interface of polyimide-silica grafted with different silane coupling agents: Molecular dynamic simulation, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 45725. <https://doi.org/10.1002/app.45725>.
- [53] L.W. Jenneskens, H.E.C. Schuurs, D.-J. Simons, L. Willems, Molecular mechanisms of adhesion promotion by silane coupling agents in glass bead-reinforced polyamide-6 model composites, *Composites*. 25 (1994) 504–511. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(94\)90177-5](https://doi.org/10.1016/0010-4361(94)90177-5).
- [54] A. Kioul, L. Mascia, Compatibility of polyimide-silicate ceramers induced by alkoxy silane silane coupling agents, *J. Non. Cryst. Solids*. 175 (1994) 169–186. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90009-4).
- [55] N. Torres, J.J. Robin, B. Boutevin, Chemical modification of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing, *J. Appl. Polym. Sci.* 79 (2001) 1816–1824. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010307\)79:10<1816::AID-APP100>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010307)79:10<1816::AID-APP100>3.0.CO;2-R).
- [56] P. Raffa, M.-B. Coltelli, S. Savi, S. Bianchi, V. Castelvetro, Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study, *React. Funct. Polym.* 72 (2012) 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.10.007>.

- [57] R.G. Arnold, J.A. Nelson, J.J. Verbanc, Recent Advances In Isocyanate Chemistry, *Chem. Rev.* 57 (1957) 47–76. <https://doi.org/10.1021/cr50013a002>.
- [58] B.M. Vogel, D.M. DeLongchamp, C.M. Mahoney, L.A. Lucas, D.A. Fischer, E.K. Lin, Interfacial modification of silica surfaces through  $\gamma$ -isocyanatopropyl triethoxy silane-amine coupling reactions, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 1789–1796. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.170>.
- [59] E.P. Plueddemann, Adhesion Through Silane Coupling Agents, *J. Adhes.* 2 (1970) 184–201. <https://doi.org/10.1080/0021846708544592>.
- [60] I.M. El-Nahhal, N.M. El-Ashgar, A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 2861–2886. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.03.009>.
- [61] M.-C. Brochier Salon, M.N. Belgacem, Competition between hydrolysis and condensation reactions of trialkoxysilanes, as a function of the amount of water and the nature of the organic group, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 366 (2010) 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.06.002>.
- [62] L.-H. Lee, Wettability and conformation of reactive polysiloxanes, *J. Colloid Interface Sci.* 27 (1968) 751–760. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90109-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90109-4).
- [63] A.T. Dibenedetto, S.M. Connelly, W.C. Lee, M.L. Accorsi, The properties of organosiloxane/ polyester interfaces at an e-glass fiber surface, *J. Adhes.* 52 (1995) 41–64. <https://doi.org/10.1080/00218469508015185>.
- [64] H. Marsmann,  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spectroscopic Results, in: *Oxyg. Silicon-29*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1981: pp. 65–235. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-87762-9\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-87762-9_2).
- [65] M.-C. Brochier Salon, M. Bardet, M.N. Belgacem, Solvolysis–hydrolysis of N-bearing alkoxy silanes: Reactions studied with  $^{29}\text{Si}$  NMR, *Silicon Chem.* 3 (2008) 335–350. <https://doi.org/10.1007/s11201-008-9036-4>.

- [66] R.. Morrison, R.. Boyd, *Organic Chemistry*, fourth, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1983.
- [67] N. Ardès-Guisot, J.-O. Durand, M. Granier, A. Perzyna, Y. Coffinier, B. Grandidier, X. Wallart, D. Stievenard, Trichlorosilane Isocyanate as Coupling Agent for Mild Conditions Functionalization of Silica-Coated Surfaces, *Langmuir*. 21 (2005) 9406–9408. <https://doi.org/10.1021/la051256r>.
- [68] C. Hopmann, M. Adamy, A. Cohnen, Introduction to Reactive Extrusion, in: *React. Extrus.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2017: pp. 1–10. <https://doi.org/10.1002/9783527801541.ch1>.
- [69] L.P.B.M. Janssen, *Reactive Extrusion Systems*, CRC Press, 2004. <https://doi.org/10.1201/9780203014172>.
- [70] M. Lambla, Reactive Extrusion, in: *Rheol. Fundam. Polym. Process.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1995: pp. 437–454. [https://doi.org/10.1007/978-94-015-8571-2\\_20](https://doi.org/10.1007/978-94-015-8571-2_20).
- [71] M.A.S. Spinac , M.A. De Paoli, Characterization of poly(ethylene terephthalate) after multiple processing cycles, *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 20–25. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010404\)80:1<20::AID-APP1069>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010404)80:1<20::AID-APP1069>3.0.CO;2-S).
- [72] M. del M.C. López, A.I. Ares Pernas, M.J. Abad López, A.L. Latorre, J.M. López Vilariño, M.V. González Rodríguez, Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 884–894. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.034>.
- [73] M. Asensio, K. Nuñez, J. Guerrero, M. Herrero, J.C. Merino, J.M. Pastor, Rheological modification of recycled poly(ethylene terephthalate): Blending and reactive extrusion, *Polym. Degrad. Stab.* 179 (2020) 109258. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109258>.
- [74] C. Tzoganakis, S. Zhu, Reactive Extrusion of Polymers, in: *Encycl. Polym. Sci.*

Technol., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012: pp. 143–172.  
<https://doi.org/10.1002/0471440264.pst537>.

- [75] C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, A.E. Hamielec, Production of controlled-rheology polypropylene resins by peroxide promoted degradation during extrusion, *Polym. Eng. Sci.* 28 (1988) 170–180. <https://doi.org/10.1002/pen.760280308>.
- [76] S. Al-AbdulRazzak, S.A. Jabarin, Processing characteristics of poly(ethylene terephthalate): Hydrolytic and thermal degradation, *Polym. Int.* 51 (2002) 164–173. <https://doi.org/10.1002/pi.813>.
- [77] V. Marija, Ba. Milica, Poly (Ethylene Terephthalate): Synthesis and physiochemical properties, in: *Polyethyl. Terephthalate Uses, Prop. Degrad.*, 2017: pp. 45–52.
- [78] L. Incarnato, P. Scarfato, L. Di Maio, D. Acierno, Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 6825–6831. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00032-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00032-X).
- [79] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner, Reactive-extrusion route for the closed-loop recycling of poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 1671–1678. <https://doi.org/10.1002/app.25795>.
- [80] F. Awaja, F. Daver, E. Kosior, Recycled poly(ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process, *Polym. Eng. Sci.* 44 (2004) 1579–1587. <https://doi.org/10.1002/pen.20155>.
- [81] H.A. Pohl, Determination of Carboxyl End Groups in Polyester, Polyethylene Terephthalate, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1614–1616. <https://doi.org/10.1021/ac60094a024>.
- [82] E. Verné, C. Vitale-Brovarone, E. Bui, C.L. Bianchi, A.R. Boccaccini, Surface functionalization of bioactive glasses, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 90A (2009) 981–992. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32153>.
- [83] E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, C.G. Pantano, Surface

- characterizations of mono-, di-, and tri-aminosilane treated glass substrates, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 825–831.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.045>.
- [84] S.M. Mahungu, K.A. Drozdek, W.E. Artz, J.F. Faller, Residence time distribution and barrel fill in pet food twin-screw extrusion cooking, *Cereal Chem.* 77 (2000) 220–222. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2000.77.2.220>.
- [85] G.S. CHOUDHURY, A. GAUTAM, On-line Measurement of Residence Time Distribution in a Food Extruder, *J. Food Sci.* 63 (1998) 529–534.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1998.tb15779.x>.
- [86] H. Zhuang, R. Pu, Y. Zong, G.C. Dai, Relationship between fiber degradation and residence time distribution in the processing of long fiber reinforced thermoplastics, *Express Polym. Lett.* 2 (2008) 560–568.  
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.68>.
- [87] A. Kumar, G.M. Ganjyal, D.D. Jones, M.A. Hanna, Digital image processing for measurement of residence time distribution in a laboratory extruder, *J. Food Eng.* 75 (2006) 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.04.025>.
- [88] G. Güçlü, A. Kasgöz, S. Özbudak, S. Özgümüş, M. Orbay, Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes in xylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (1998) 2311–2319. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980919\)69:12<2311::AID-APP2>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980919)69:12<2311::AID-APP2>3.0.CO;2-B).
- [89] S.. Mansour, N.. Ikladios, Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using 1,4-butanediol and triethylene glycol, *Polym. Test.* 21 (2002) 497–505.  
[https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00115-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00115-5).
- [90] I.C. McNeill, M. Bounekhel, Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 1. Poly(alkylene terephthalates), *Polym. Degrad. Stab.* 34 (1991) 187–204. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90119-C](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90119-C).