



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
LICENCIATURA EN QUÍMICA**



**EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE SOBRE LA EXTENSIÓN DE
CADENA DE PET RECICLADO**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIADA EN QUÍMICA

P R E S E N T A :

MARÍA ISABEL MARTÍNEZ DE LA LUZ

Director de Tesis Externo:

DR. JUAN JOSÉ BENVENUTA TAPIA

Departamento de Desarrollo de Productos y Procesos, Resirene, S.A de C.V

Director de Tesis Interno:

DR. JORGE RAÚL CERNA CORTEZ

Facultad de Ciencias Químicas BUAP

Primavera 2016

TESIS CON CARÁCTER CERRADO

Autor: MARÍA ISABEL MARTÍNEZ DE LA LUZ

Firma: _____

Título: **EVALUACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE COPOLÍMEROS EN BLOQUE SOBRE LA EXTENSIÓN DE CADENA DE PET RECICLADO**

Asesores: DR. JUAN JOSÉ BENVENUTA TAPIA

Firma: _____

DR. JORGE RAÚL CERNA CORTEZ

Firma: _____

La Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla clasifica el presente documento de tesis como **CONFIDENCIAL**.

Un documento clasificado como confidencial NO se expone en ningún lugar para su consulta pública. Dicho documento no puede ser leído ni copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Director de la Facultad de Ciencias Química de la BUAP y del Director General de RESIRENE, SA de CV. La vigencia de esta confidencialidad es de 10 años.

Puebla, Puebla, a ____ de _____ del 2015.

MC. José Guadalupe Quiroz Oropeza

Director de la Facultad de Ciencias Químicas

Agradecimientos

A mis padres y familia.

Contenido

Capítulo 1 Perspectivas del Trabajo

1.1.-Problemática	12
1.2. - Justificación.....	16
1.3. - Objetivo general	16
1.4. - Objetivos particulares	16
1.5. - Hipótesis	16

Capítulo 2 Marco Teórico

2.1.-La Polimerización por Radicales Libres (FRP).....	18
2.1.2.-Iniciación.....	18
2.1.3.-Propagación	19
2.2.-Polimerización radicalica controlada "viviente", controlada y por desactivación reversible (CRP).....	21
2.2.1.-Polimerización mediada por nitróxidos (NMRP).....	23
2.2.2.-Polimerización reversible por transferencia, adición y fragmentación de cadena (RAFT)	26
2.2.2.1.-El mecanismo de RAFT	26
2.2.2.2.-Elección de agente RAFT.....	28
2.2.2.3.-Control del peso molecular característico de la polimerización RAFT	28
2.2.2.4.-Los agentes de transferencia de cadena y la influencia de su estructura	28
2.3.-Cristalización de polímeros	30

Capítulo 3 Desarrollo Experimental

3.1.-Materiales y Equipo.....	32
3.1.1.-Reactor de alta presión.....	33
3.1.2.-Equipo de Termorregulación Huber.....	34
3.2.-Caraterización Analítica y Mecánica.....	34
3.2.1.-Técnicas de caracterización para el análisis de propiedades de los materiales sintetizados	34
3.2.2.-Determinación de la conversión de monómero	34
3.2.3.-Espectroscopia de Infrarrojo	35
3.2.4.-Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	35
3.2.5.-Cromatografía de exclusión de partícula (GPC)	36
3.2.6.-Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	36

3.2.7.-Pruebas de Impacto	37
3.2.8.-Prueba de Tensión.....	37
3.2.9.-Índice de Fluidez.....	37
3.2.10.-Viscosidad	38
3.3.-Descripción de las etapas para la obtención del agente de transferencia (CTA).....	39
3.4.-Descripción de las etapas de obtención de los materiales	40
3.5.-Descripción de las etapas para la determinación de grupos funcionales.....	41
3.6- Metodología para la extensión de cadena de PETr con EP's	42

Capítulo 4 Presentación y Discusión de resultados

4.1.-Síntesis de copolímeros funcionalizados por Nitróxidos o radicales estables (NMP o SFRP)	44
4.1.2.-Efecto de la composición.....	45
4.1.2.1-Efecto de la composición sobre la conversión	45
4.1.2.2.-Efecto de la composición sobre el peso molecular	47
4.1.2.3.-Análisis de IR de los copolímeros	49
4.1.3-Copolimerización en reactor de alta presión.....	51
4.1.3.1.-Análisis cinético	51
4.1.3.2-Peso y distribución molecular	52
4.1.4.-Crecimiento de cadena, formación de bloque tipo A-B.....	53
4.1.5.-Síntesis a escala Planta Piloto	57
4.2.-Síntesis de Copolímeros Funcionalizados vía Polimerización reversible por transferencia, adición y fragmentación de cadena (RAFT)	59
4.2.1.-Efecto de la composición monomérica	59
4.2.1.1.-Análisis cinético	60
4.2.2.-Copolimerización en reactor de alta presión.....	64
4.2.2.1.-Comparación del tipo de iniciador y composición.....	64
4.2.2.2.-Análisis cinético	64
4.2.3.1.-Análisis cinético de crecimiento del copolímero S-GMA.....	70
4.2.4.-Escalamiento de EP-RAFT a PPC	72
4.3.-Determinación de la reactividad.....	73
4.4.-Proceso de extrusión.....	74

4.4.1.-Evaluación de extendedores de cadena sintetizados en planta piloto por NMP y RAFT usando un proceso continuo.	75
4.4.2.-Pruebas mecánicas para materiales extendidos con EP's sintetizados en proceso continuo	81
4.4.2.1.-Efecto de la extensión de cadena sobre la cristalinidad y fusión del PET reciclado limpio.	83
4.4.2.2.-Análisis Mecánico.....	85
4.4.2.2.-Prueba de Tensión	86
4.4.2.3.-Prueba de impacto	87

Capítulo 5 Conclusiones

5.1.-Conclusiones Particulares	91
5.2.-Conclusiones General.....	92
5.3.-Recomendaciones.....	92
Referencias.....	93

Contenido de Figuras

Figura 1.1 a) Reacción de hidrólisis y b) reacciones de degradación térmica del PET	13
Figura 1.2 Extendedor de cadena.....	14
Figura 1.3 Estructura PET.....	15
Figura 1.4 Estructura GMA.....	15
Figura 2.1 Polimerización por radicales libres.....	18
Figura 2.2 Ruptura del iniciador del peróxido de benzoilo	19
Figura 2.3 Ruptura del iniciador del azo-bis-isobutironitrilo (AIBN).....	19
Figura 2.4 Formación del radical	19
Figura 2.5 Crecimiento de la cadena	20
Figura 2.6 Reacción de iniciación	20
Figura 2.7 Reacción de propagación.....	20
Figura 2.8 Terminación de una polimerización por radicales libres	21
Figura 2.9 Equilibrio entre una especie durmiente y una activa.	22
Figura 2.10 Gráfica cinética de primer orden para polimerización controlada radicalica viviente (CRP) ^[4]	23
Figura 2.11 Mecanismo general de las NMRP y el efecto de radical persistente.	24
Figura 2.12 Ejemplos de alcoxiaminas	25
Figura 2.13 Mecanismo general de polimerización vía RAFT	27
Figura 2.14 Características del agente RAFT	29
Figura 3.1 PET reciclado Limpio	33
Figura 3.2 Reactor Parr.....	34
Figura 3.3 Espectrómetro de Infrarrojo	35
Figura 3.4 Equipo de RMN	36
Figura 3.5 Equipo de DSC	37
Figura 3.6 Plastómetro utilizado en la medición de Índice de fluidez	38
Figura 3.7 Viscosímetro de Ostwald.....	38
Figura 4.1 Ruta de reacción propuesto para la reacción de copolimerización de estireno-metacrilato de glicidilo vía NMP	44
Figura 4.2 Conversión vs tiempo variando la composición de S-GMA	46
Figura 4.3 Gráfica de cinética de reacción variando la composición S-GMA	46
Figura 4.4 Mn vs Conversión a diferentes composiciones de S-GMA	48
Figura 4.5 Polidispersidad vs Conversión a diferentes composiciones de S-GMA	48
Figura 4.6 Gráfica de Mn de composición 70/30 S-GMA	48
Figura 4.7 Espectro de Infrarrojo	49
Figura 4.8 Asignación de señales en el 1H RMN de S-GMA.....	50
Figura 4.9 Conversión vs tiempo	52
Figura 4.10 Cinética de reacción	52
Figura 4.11 Espectro de Infrarrojo.....	53
Figura 4.12 Esquema de reacción propuesto para el crecimiento de cadena de SGMA vía NMP	54
Figura 4.13 Copolímeros SGMA con monómero de Estireno	54
Figura 4.14 (a) muestra la composición 70-30. (b) muestra la composición de 60-40. Ambas a una hora de reacción	55
Figura 4.15 Viales a diferentes composiciones de SGMA transcurrido a 2 horas de reacción.	55

Figura 4.16 Cromatograma de crecimiento de bloque de SGMA 70-30 purificado.....	57
Figura 4.17 Conversión vs tiempo en planta piloto	58
Figura 4.18 Peletizado de EP en PPC.....	58
Figura 4.19 Mecanismo de reacción SGMA utilizando un iniciador	59
Figura 4.20 Conversión vs tiempo variando la composición S-GMA.....	61
Figura 4.21 Cinética de reacción	61
Figura 4.22 IH RMN del copolímero vía RAFT	63
Figura 4.23 Espectro de Infrarrojo	63
Figura 4.24 Conversión vs tiempo	65
Figura 4.25 Cinética de reacción.....	65
Figura 4.26 Gráfica M_n vs conversión.....	67
Figura 4.27 Espectro de Infrarrojo.....	67
Figura 4.28 Síntesis del copolímero al azar del estireno-metacrilato de glicidilo vía RAFT	68
Figura 4.29 Extensión de cadena del macroagente SGMA con Acrilato de Butilo	69
Figura 4.30 Crecimiento de bloque con acrilato de butilo.....	69
Figura 4.31 Crecimiento del bloque con acrilato de etilo.....	70
Figura 4.32 Crecimiento del bloque 2.....	70
Figura 4.33 Crecimiento de bloque con Acrilato de Butilo.....	71
Figura 4.34 Grupos funcionales epóxidos en los polímeros	72
Figura 4.35 EP peletizado en planta piloto.....	72
Figura 4.36 Composición de GMA.....	73
Figura 4.37 Mecanismo de Reacción de polimerización del PETr con EP (extendedor).....	77
Figura 4.38 Índice de fluidez de materiales EP de PPC.....	79
Figura 4.39 Gelación del material en una muestra de NMP	80
Figura 4.40 Material obtenido del barrido de % EP con PETr-L.....	81
Figura 4.41 Serie de muestras inyectas	82
Figura 4.42 Efecto de la cristalización del PETr-L con el extendedor RAFT	84
Figura 4.43 Efecto de la cristalización del PETr-L con el extendedor NMP	84
Figura 4.44 Efecto de la fusión del PETr-L con el extendedor RAFT	85
Figura 4.45 Efecto de la fusión del PETr-L con el extendedor NMP.....	85
Figura 4.46 Probetas de PETr con extendedor	86
Figura 4.47 Elongación del PETr-L con EP.....	86
Figura 4.48 Gráfica de esfuerzo vs deformación.....	87
Figura 4.49 Gráfica de comparación de diferentes EP	88
Figura 4.50 Pruebas de PETr con EP diferentes temperaturas.....	89

Contenido de Tablas

Tabla 1.1 Contribución significativas de NMP	25
Tabla 3.1.-Características fisicoquímicas de los materiales	32
Tabla 3.2.-Características fisicoquímicas de los materiales	33
Tabla 3.3.-Características del PETr	33
Tabla 4.1.-Serie de experimentos barriendo la composición de SGMA	45
Tabla 4.2.-RP cinética de barrido de composición.....	47
Tabla 4.3.-Composición de GMA de los copolímeros	50
Tabla 4.4.-Reacciones de copolimerización en reactor Parr de 1L	51
Tabla 4.5.-Peso molecular de la cinética de composición 70-30.....	51
Tabla 4.6.-Crecimiento del copolímero SGMA.....	51
Tabla 4.7.-Crecimiento del bloque a diferentes composiciones	56
Tabla 4.8.-Composición de SGMA	57
Tabla 4.9.-Copolímeros seleccionados	59
Tabla 4.10.-Barrido de composición variando el tipo de agente de transferencia	60
Tabla 4.11.- RP cinética del barrido de composición	61
Tabla 4.12.- Comparación de Kp en un barrido de composición.....	62
Tabla 4.13.- Serie de experimentos	64
Tabla 4.14.-RP a diferentes composiciones.....	65
Tabla 4.15.-Pesos moleculares a diferentes composiciones	66
Tabla 4.16.-Crecimiento de bloque con acrilato.....	68
Tabla 4.17.-Crecimiento del bloque	71
Tabla 4.18.-Copolímeros obtenido vía RAFT.....	73
Tabla 4.19.-Alimentación y composición	73
Tabla 4.20.- Comparación de reactividad por diferentes métodos	74
Tabla 4.21.-EP´s utilizados para la evaluación del extendedores de cadena en PETr.....	74
Tabla 4.22.- Evaluación de extendedores de cadena en PETr-mezclado.....	75
Tabla 4.23.-Condiciones de operación para extrusión del PETr-L.....	78
Tabla 4.24.-Índice de Fluidéz a diferentes % de EP-NMP-C/EP-RAFT-C a 275°C/3.16 Kg	78
Tabla 4.25.-Barrido de IV de los materiales obtenidos.....	80
Tabla 4.26.-Serie de experimentos de cristalización y fusión	83
Tabla 4.27.- Efecto de la cristalización y fusión del extendedor de cadena en PET reciclado	83
Tabla 4.28.-Propiedades de tensión	87
Tabla 4.29.-Impacto de PETr-L con EP.....	88

Abreviaturas

S	Estireno
GMA	Metil metacrilato de glicidilo
AIBN	Azobisisobutironitrilo
TTCA	Tritiocarbonato
CDTTC	Cianodoceciltritiocarbonato
T22	Luperox E50
AcBu	Acrilato de Butilo
AcEt	Acrilato de Etilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
GPC	Cromatografía de permeación en gel
NMP	Polimerización mediada por Nitróxidos
RAFT	Polimerización por adición, fragmentación y transferencia de cadena reversible
AC	Agente de transferencia
I	Iniciador
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomo
FRP	Polimerización por radicales libres
CRP	Polimerización por radicales controlada/viviente
TEMPO	Alcoxiamina

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo la evaluación de un extendedor de cadena, variando el peso molecular y arquitectura (de bloques y al azar), a partir de estireno y grupos funcionales epóxidos.

Se realizó una serie de experimentos para llevar a cabo la evaluación de los copolímeros funcionalizados como extendedores de cadena en PET (polietilén tereftalato) reciclado. Los copolímeros evaluados se obtuvieron por la rutas de síntesis: la polimerización radicalica de transferencia, adición y fragmentación de cadena (RAFT, por sus siglas en inglés) y polimerización radicalica mediada por nitróxidos (NMP, por sus siglas en inglés), ya que estas técnicas permiten controlar la estructura molecular y funcionalidad de los copolímeros, así como también copolímero de S-GMA vía NMP y RAFT que se obtuvieron en planta piloto, en el caso de la polimerización vía NMP se obtuvo por un proceso batch y un proceso continuo mientras que para la polimerización vía RAFT solo en un proceso continuo.

La extensión se llevó a cabo vía extrusión reactiva, los materiales obtenidos se caracterizaron obteniendo valores de viscosidad intrínseca, flujos en fundido, composición química, parámetros mecánicos y reológicos.

Capítulo 1

Perspectivas del trabajo

1.1.-Problemática

El volumen de polímeros sintéticos producidos en todo el mundo es muy grande, por ejemplo, es mayor que el volumen de acero. La industria de los polímeros ha seguido creciendo en los últimos años siendo un buen negocio de miles de millones de dólares. En las últimas décadas, los polímeros no sólo han sido utilizados como materiales a gran escala (commodities) a niveles industriales, sino también se les ha dado una gran aplicación en campos de alta especialidad tecnológica, por ejemplo, en la nanotecnología, óptica y biomateriales.

La importancia de los polímeros reside especialmente en la variedad de aplicaciones que el ser humano le puede dar a estos compuestos. Así, los polímeros están presentes en muchos de los alimentos o materias primas que consumimos, también en los textiles, en materiales utilizados para la construcción, materiales cotidianos como productos desechables (poliestireno), envases de bebidas (polietileno y polietilén tereftalato) y en una gran diversidad de productos químicos, incluso pudiéndose convertir en polímeros sintéticos a partir de la transformación de otros, etc., El polietilén tereftalato, es un polímero plástico que se obtiene mediante un proceso de polimerización de ácido tereftálico y monoetilenglicol, es un polímero lineal, con un alto grado de cristalinidad y termoplástico en su comportamiento, lo cual lo hace apto para ser transformado mediante procesos de extrusión, inyección, inyección-soplado y termoformado. Si bien en un principio el PET se empleaba únicamente para la fabricación de fibras textiles, las propiedades mecánicas y químicas de este polímero le abrieron nuevas y prometedoras aplicaciones en el campo del envasado de alimentos y bebidas.

Sin embargo, el PET como todos los polímeros de condensación como el poli (tereftalato de butileno) (PBT), las poliamidas 6 (PA6) y 6, 6 (PA66), el bisfenol A (BPA), policarbonatos (PC), poliuretanos termoplástico (PUR), así como sus mezclas, se procesa a temperaturas muy elevadas (alrededor de 300 °C) en las cuales ocurren reacciones de degradación extremadamente rápidas a través de mecanismos de hidrólisis, alcoholisis, disociación térmica.^[1]

Estas reacciones de degradación ocasionan que la cadena de polímero se rompa y se acorte, resultando en una drástica disminución del peso molecular, lo que a su vez reduce la resistencia mecánica y las posibilidades de volverlo a procesar y llevarlo a aplicaciones de ingeniería más exigentes.^[2]

En el PET ocurren principalmente reacciones hidrolíticas y térmicas (Figura 1 a)), las primeras ocasionadas por la humedad y los contaminantes residuales del proceso de síntesis lo que dan como resultado la escisión a través del ácido carboxílico y grupos éster hidroxilo del extremo (Figura. 1a), mientras la disociación térmica del enlace éster del PET lleva a la formación de grupos terminales carboxílicos y ésteres de vinilo (Figura 1 b)).^[3]

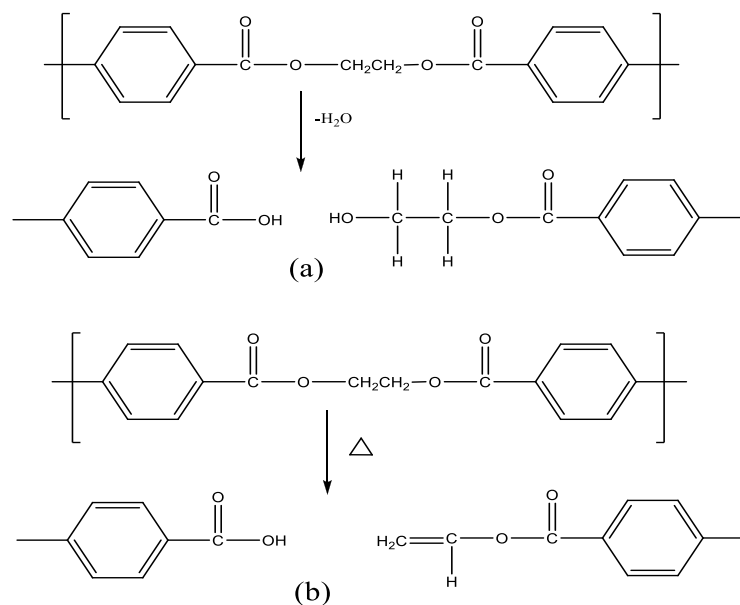


Figura 1.1 a) Reacción de hidrólisis y b) reacciones de degradación térmica del PET

El PET es un material higroscópico y es muy sensible a la humedad cuando se procesa, si el agua presente en el PET y la temperaturas de procesamiento son muy altos ($> 0.2-0.6\%$ y $> 295^{\circ}\text{C}$, respectivamente), se produce la hidrólisis, por lo que es esencial un control del secado del material para llevar a cabo el proceso de transformación, el secado del PET es a una temperatura de $140-160^{\circ}\text{C}$.

Además, el PET absorbe humedad del medio ambiente por lo que durante su almacenamiento, absorberá humedad hasta alcanzar el equilibrio y dependiendo de las condiciones presentes, este valor puede ser tan alto como un 0.6% en peso aunque si el material se mantiene en un lugar cubierto y durante cortos periodos de tiempo, el polímero no absorbe niveles de humedad mayores a 0.2% en peso.

En la actualidad en el mundo se producen grandes cantidades de PET y tan solo en nuestro país el volumen de producción es de 80 mil toneladas con un aumento anual aproximadamente del 13% , lo cual ha traído consigo también una grave problemática, pues la mayor cantidad de desechos es principalmente de PET de botella, aproximadamente un 80% . Este problema se ha venido atacando de diferentes maneras, siendo el reciclado de PET la más usada, para llevar a cabo el proceso de reciclado se encuentran el reciclaje mecánico, la compatibilización con otros materiales y el uso de extendedores de cadena.

Actualmente la técnica más utilizada es el reciclado mecánico, la cual consiste en la molienda, separación y lavado de los envases, las escamas resultantes de este proceso se pueden destinar en forma directa, sin necesidad de volver a hacer pellets, en la fabricación de productos por inyección o extrusión. ^[4]

Otra forma de reciclaje del PET es la compatibilización con otros materiales (polietileno o propileno). Los agentes compatibilizantes son sustancias usadas para mezclar los polímeros de carácter inmisible, actuando independientemente con cada una de las partes. Los agentes de compatibilización se usan para hacer posible el mezclado de dos o más polímeros inmiscibles. El resultado final es una mezcla homogénea, aunque en ella coexistan todavía las fases individuales de cada uno de los tipos de resinas presentes. El agente compatibilizante permite que la mezcla ocurra y a la vez le imparte estabilidad, de tal manera que los polímeros se comportan como si fueran realmente miscibles entre sí. Los agentes compatibilizantes normalmente constan de dos partes, y cada una de ellas tiene la capacidad de interactuar con los polímeros presentes en la mezcla.

Los agentes de compatibilización se clasifican en agentes reactivos y no reactivos. Los primeros forman enlaces químicos con al menos uno de los polímeros en la mezcla, y los agentes no reactivos no forman enlaces de carácter químico, pero sí son miscibles con los componentes.

Por ultimo encontramos la aplicación de extendedores de cadena, estos se trata de agentes poliméricos de acoplamiento que reaccionan con los termoplásticos degradados para restaurar el peso molecular original, así como la Viscosidad intrínseca y la viscosidad de la masa fundida. Dando como resultado que un reciclado de baja calidad puede ser mejorado.

[5]

EXTENDEDORES DE CADENA.

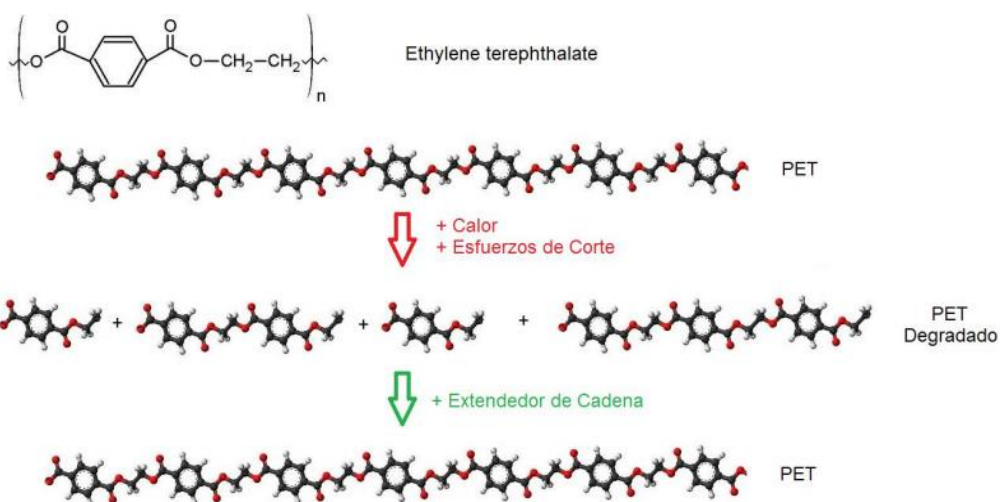


Figura 1.2 Extendedor de cadena

La extensión de cadena permite recuperar las propiedades mecánicas que el PET pierde a causa de su procesamiento esto debido a que el extendedor de cadena interactúa con las cadenas del PET uniéndolas y así logrando aumentar su peso molecular.

Las principales ventajas de usar este método son: que no es necesario hacer mezclas con otro tipo de materiales y la baja cantidad que se necesita de extendedor de cadena, por lo que el costo del reciclado disminuye considerablemente.

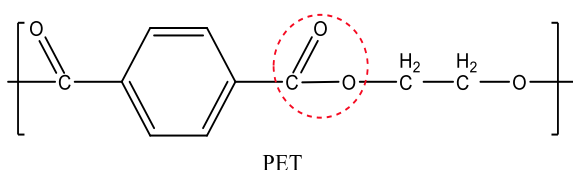


Figura 1.3 Estructura PET

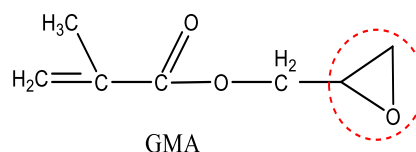


Figura 1.4 Estructura GMA

Generalmente los materiales se preparan usando la técnica por radicales libres ya que ésta, es una de las rutas de síntesis más ampliamente usada a nivel industrial para la producción de materiales poliméricos, ésta técnica no permite el control de estructura, peso molecular, copolímeros en bloque (materiales de gran valor comercial e interés científico). La técnica más común para preparar copolímeros en bloque con adecuado control de estructura y pesos moleculares es la: polimerización aniónica, sin embargo esta técnica es bastante exigente en cuanto a condiciones de operación y número de monómeros que se pueden polimerizar a partir de ella ^[6].

En los últimos años se han venido desarrollando otras técnicas de polimerización que se les conoce como “polimerizaciones radicáticas vivientes”.^[7] Estas técnicas permiten controlar parámetros como el peso, distribución molecular y distribución monomérica por lo que es posible sintetizar copolímeros en bloque a partir de una amplia gama de monómeros, lo que a su vez ha aumentado el interés industrial de este tipo de materiales debido a la amplia variedad de posibles aplicaciones de los mismos, entre las cuales se pueden mencionar; elastómeros termoplásticos, modificadores de impacto, agentes compatibilizantes, aditivos, adhesivos, extendedores de cadena, etc. ^[8]

Entre las polimerizaciones que se encuentran reportados en la literatura están las siguientes: SFRP o NMP (polimerización por radicales libres estables), ATRP (Polimerización radicalica por transferencia de átomo), RAFT (Polimerización reversible por transferencia, adición y fragmentación de cadena). ^[9]

1.2. - Justificación

Existe un amplio interés en recuperar el PET reciclado, no solo por el daño ecológico que implica al ambiente, sino que también porque es posible obtener un valor económico. La extensión de cadena es una de las alternativas más prometedoras sin embargo, existen muy pocos estudios reportados de las condiciones de síntesis de estos materiales y sobre el efecto de diferentes niveles de reactividad y peso molecular de los extendedores de cadena durante el proceso de extrusión reactiva, que permita la recuperación de propiedades termomecánicas del PET como son la viscosidad intrínseca, el índice de fluidez y peso molecular.

1.3. - Objetivo general

- Recuperar las propiedades termomecánicas y reológicas de PET reciclado, a través de copolímeros funcionalizados con pesos y distribución molecular controlados, para obtener valores de viscosidad intrínseca de 0.8 dL/g y un índice de fluidez de 40 g/10min.

1.4. - Objetivos particulares

Para alcanzar el objetivo general se proponen los siguientes objetivos particulares:

- Determinar la cinética del proceso de síntesis de copolímero en bloque vía NMP que permiten obtener copolímeros con variada funcionalidad epóxida y con un peso y distribución molecular controlada.
- Determinar la cinética del proceso de síntesis de copolímeros en bloque vía RAFT que permiten obtener copolímeros con variada funcionalidad epóxida y con peso y distribución molecular controlada.
- Caracterizar los materiales obtenidos para conocer la estructura, composición y parámetros de peso molecular de los copolímeros en bloque funcionalizados
- Evaluar los copolímeros en bloque funcionalizados como extendedores de cadena de PET-r
- Obtener mejores propiedades térmicas, mecánicas, viscosidad intrínseca y reológicas de los PET-r extendidos.

1.5. - Hipótesis

- Es posible recuperar las propiedades de PETr a través del ajuste de la funcionalidad y peso molecular de un copolímero en bloque vía polimerización radicalica controlada.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1.-La Polimerización por Radicales Libres (FRP)

Una de las reacciones más comunes y útiles para la obtención de polímeros, es la polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos, es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono ($C = C$). Este método es el de mayor importancia desde el punto de vista comercial, entre los polímeros obtenidos por polimerización por radicales libres se tiene el poliestireno, el poli (metacrilato de metilo, el poli (acetato de vinilo) y el polietileno ramificado.

La polimerización por radicales libres se lleva a cabo a través de la rotura de un doble enlace de la unidad de monómero, su conversión en un radical de propagación activa. Esta polimerización incluye cuatro reacciones elementales ^[10] (Figura 2.1): (1) el inicio lento por la ruptura homolítica de un iniciador (una molécula con baja estabilidad térmica, es decir, peróxido, diazo-compuesto), seguido de una reacción relativamente rápida de radicales primarios con monómero para generar la primera especie de crecimiento; (2) la rápida propagación de la adición de monómero de las especies de crecimiento; (3) la terminación muy rápida entre radicales en crecimiento; y (4) reacciones de transferencia de cadena entre los radicales en crecimiento y monómero, agente de transferencia de cadena (disolvente o iniciador).

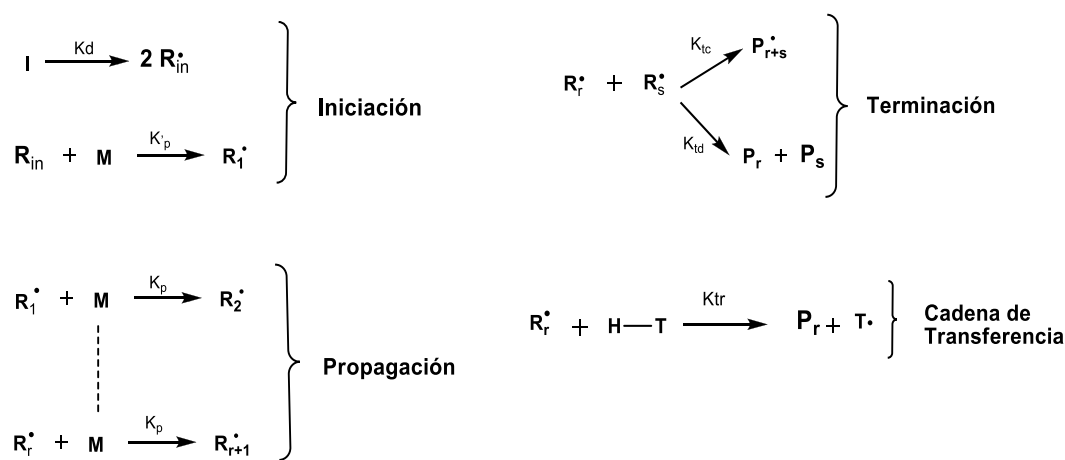


Figura 2.1 Polimerización por radicales libres

2.1.2.-Iniciación

En la polimerización por radicales libres o radicalica, la activación del doble enlace puede realizarse no sólo mediante la adición de iniciadores, que es el caso más frecuente en la práctica, sino también por acción del calor (activación térmica) necesitándose temperaturas elevadas o de determinadas radiaciones (fotoquímica o radioquímica).

Los iniciadores pueden ser orgánicos o inorgánicos, entre los primeros destacan los peróxidos y los diazocompuestos, ambos se caracterizan por generar radicales libres muy estables (Figura 2.2 y 2.3).

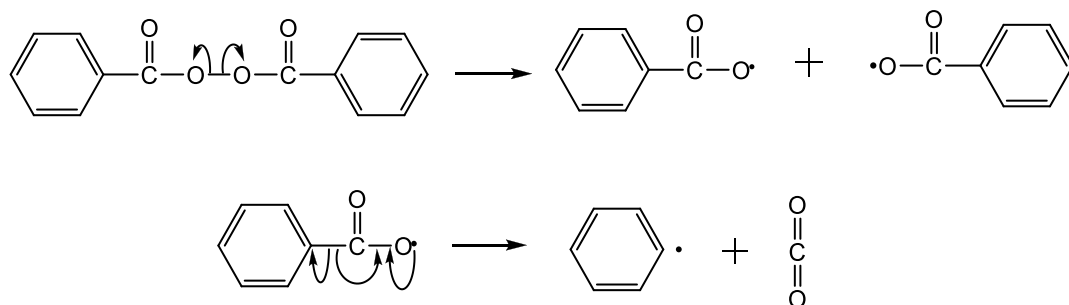


Figura 2.2 Ruptura del iniciador del peróxido de benzoilo

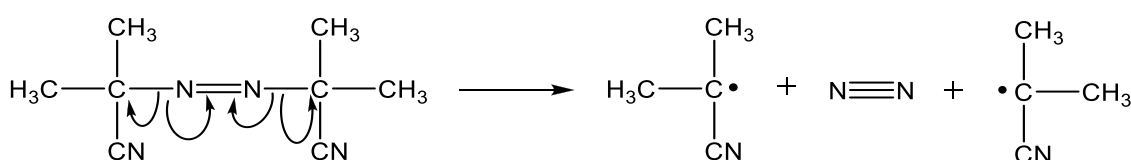


Figura 2.3 Ruptura del iniciador del azo-bis-isobutironitrilo (AIBN)

Lo que hace especiales a estas moléculas es que actúan como iniciadores, es su habilidad para escindirse, cuando lo hacen, el par de electrones del enlace que se rompe, se separa, lo que es inusual, dado que siempre que sea posible, los electrones tienden a estar apareados. Cuando ocurre esta escisión, se queda con dos fragmentos, provenientes de la molécula original, cada uno con un electrón desapareado, que reciben el nombre de radicales libres.

En el caso del peróxido de benzoilo (BPO) con monómero de etileno, forma un radical de la siguiente manera:

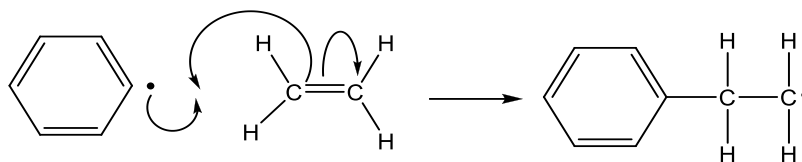


Figura 2.4 Formación del radical

Este nuevo radical reacciona con otra molécula de etileno, del mismo modo que lo hizo el fragmento de iniciador.

2.1.3.-Propagación

El proceso de adicionar más y más moléculas monoméricas a las cadenas en crecimiento, se denomina propagación, puesto que se sigue regenerando el radical, se puede continuar adicionando más moléculas de monómero y constituir una larga cadena, por lo tanto, mientras la cadena sigue creciendo van quedando unos pocos electrones desapareados.

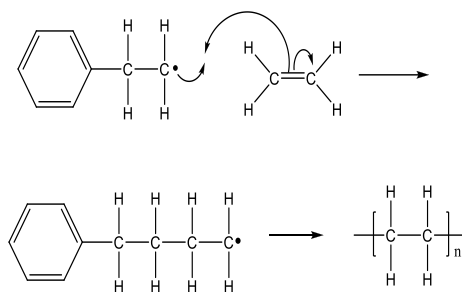


Figura 2.5 Crecimiento de la cadena

En general, los radicales libres activan rápidamente el doble enlace C=C de los monómeros creando nuevos radicales de iniciación de la cadena, con una determinada velocidad, que a su vez activan los dobles enlaces de otras moléculas de monómero, y así sucesivamente: constituyendo las reacciones de propagación de acuerdo a las siguientes ecuaciones.

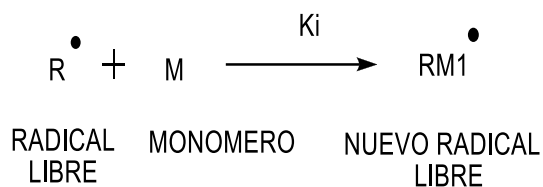


Figura 2.6 Reacción de iniciación

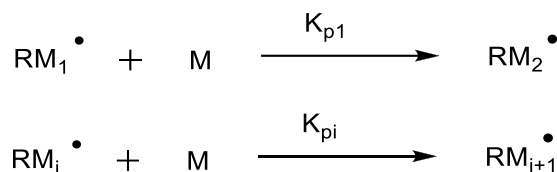


Figura 2.7 Reacción de propagación

La propagación concluye cuando:

- (a).- Se encuentran dos cadenas en crecimiento. Los dos electrones desapareados se unirán para formar un par y se establecerá un nuevo enlace químico que unirá las respectivas cadenas. Dos macrorradicales de cadena se combinan o acoplan entre sí, denominándose acoplamiento.
- (b).- Otra forma de concluir la polimerización es por desproporción de dos radicales. En la desproporción, cuando los extremos de dos cadenas en crecimiento se acercan, el electrón desapareado de una de ellas en lugar de unirse al electrón desapareado de la otra cadena, busca un electrón en cualquier parte, este encuentra uno en el enlace carbono-hidrógeno del átomo de carbono vecino al carbono radical, de modo que el electrón desapareado no sólo toma uno de los electrones de este enlace, sino también del átomo de hidrógeno. Este proceso de terminación incluye la transferencia de un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena al radical libre del extremo de otra cadena en crecimiento, quedando uno de los polímeros "muerto" con un extremo de la cadena insaturado.

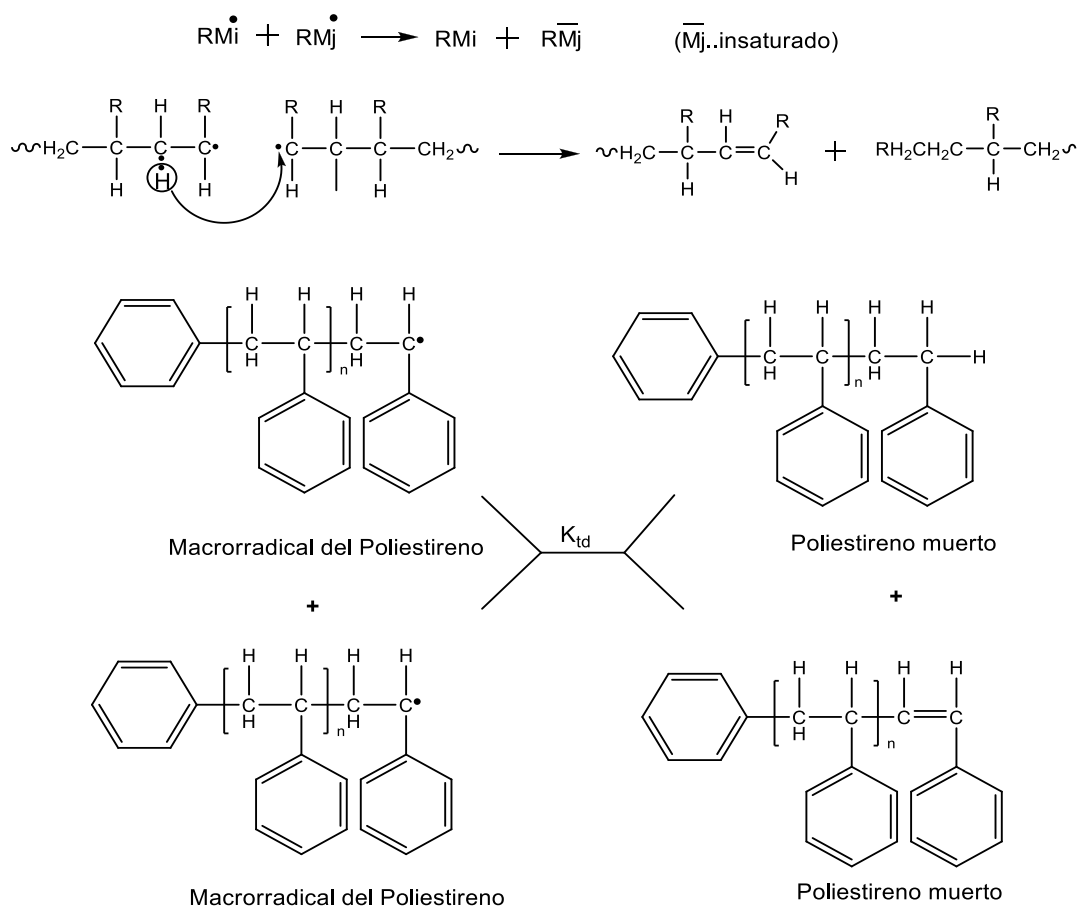


Figura 2.8 Terminación de una polimerización por radicales libres

A pesar de sus muchas ventajas y uso generalizado, el rápido crecimiento de la cadena y la presencia de la terminación irreversible rápida imponen algunas limitaciones con respecto al grado de control que se puede afirmar sobre la distribución del peso molecular y estructura de polímero ^[1]. Además, la producción de copolímeros de bloque, y polímeros con estructura compleja a través de FRP es poco práctico, de ahí que hayan venido surgiendo nuevas técnicas de polimerización como las que se describen a continuación.

2.2.-Polimerización radicalica controlada “viviente”, controlada y por desactivación reversible (CRP)

La polimerización viviente es una técnica que permite obtener polímeros “vivos” es decir funcionalizados, este carácter viviente se debe a que la terminación de las cadenas poliméricas es reversible, es decir, que los centros propagantes radicalicos están “protegidos” de la terminación irreversible por una terminación o transferencia de cadena que tiene la característica de ser reversible; además, se controla por la temperatura de reacción y se produce a mayor velocidad que la reacción de terminación irreversible. Sin embargo, no necesariamente proporciona polímeros con peso molecular

controlado, ni una distribución de pesos moleculares estrecha. Para que una polimerización viviente se considere como controlada debe cumplir con varios criterios, entre los cuales el más importante es que la iniciación pueda ser completada a bajas conversiones de monómero. Esto significa que el iniciador se consuma de manera eficaz y se transforme en cadenas en crecimiento en el menor tiempo posible, para garantizar así que el monómero se distribuya equitativamente en todos los sitios activos. Otra característica importante en el mecanismo de polimerización controlada- "viviente" es la existencia de un equilibrio entre una especie durmiente y una especie activa (Figura 2.9), el cual permite un crecimiento lento y simultáneo de las cadenas, a la vez que asegura una mínima terminación, dada la baja concentración de cadenas activas.

En la Figura 2.9 se representa un polímero con radical estable al final de la cadena, P-T, llamada cadena latente o durmiente, que puede reaccionar con el radical polimérico P mediante un estímulo térmico, fotoquímico o químico. En presencia del monómero M, P se propagará hasta que sea desactivado nuevamente en la cadena latente P-T. Aunque no se indica explícitamente en la figura 1, la longitud de la cadena P-T generalmente se hace más grande después de un ciclo de activación-desactivación. Si el ciclo de desactivación reversible ocurre con la suficiente frecuencia en un lapso determinado, cada cadena latente tendrá casi la misma oportunidad de crecer, produciendo un polímero de baja polidispersidad.

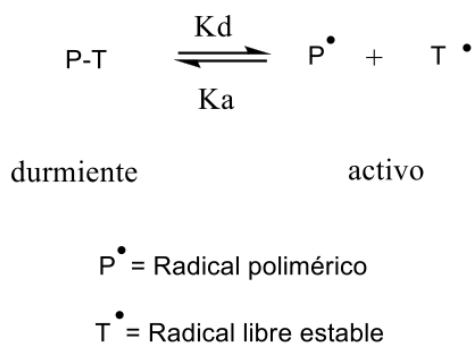


Figura 2.9 Equilibrio entre una especie durmiente y una activa.

En resumen, una polimerización controlada- "viviente" ideal mostrará:

- Conversión cuantitativa, que permite la extensión de la cadena por la adición de monómero.
- Aumento lineal del peso molecular promedio en número, M_n , en función de la conversión.
- La conversión de cadenas poliméricas permanece constante durante la reacción.

- La dispersidad de pesos moleculares, PDI, permanece baja.
- Se obtienen polímeros funcionalizados cuantitativamente al final de la cadena.

Entre las polimerizaciones radicáticas de desactivación reversible existen tres tipos principales: polimerización mediada por nitróxidos (NMP),^[12,13] polimerización radicalica por transferencia de átomo, catalizada por metales (ATRP)^[14] y polimerización de transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible (RAFT).^[15]

En la siguiente grafica se puede observar el tipo de iniciación, que puede tener cadenas terminales, una iniciación lenta y cadenas de transferencia.

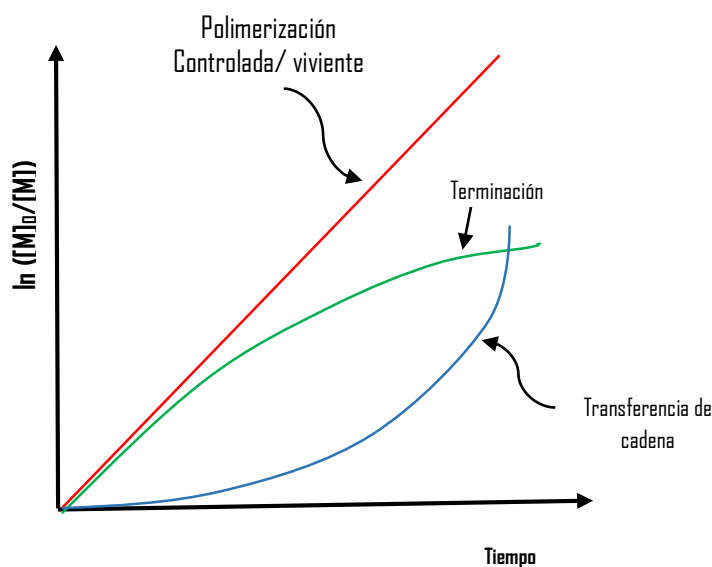


Figura 2.10 Gráfica cinética de primer orden para polimerización controlada radicalica viviente (CRP) ^[4]

2.2.1.-Polimerización mediada por nitróxidos (NMRP)

De acuerdo con los primeros trabajos publicados sobre NMRP por Solomon, Rizzardo y Moad,^[15] las ventajas de esta técnica radican en su simplicidad, la compatibilidad con el monómero y la pureza del polímero obtenido. El mecanismo general de las polimerizaciones radicáticas mediadas por un radical estable se presenta en la Figura 2.11.

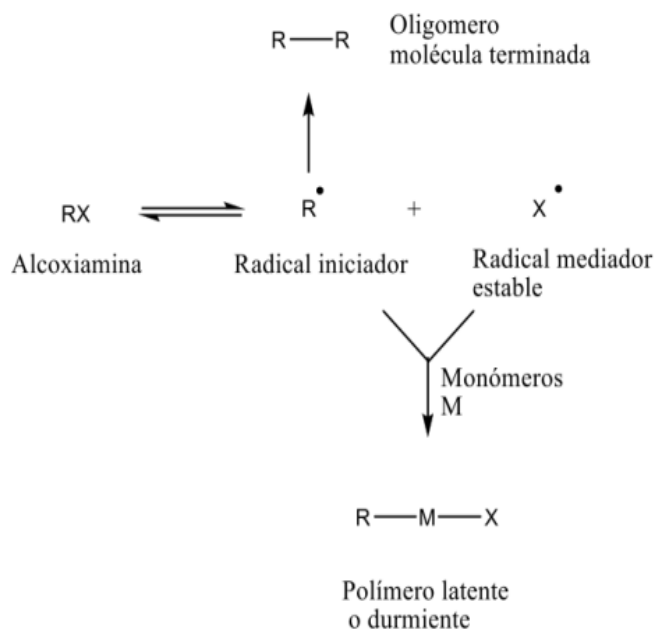


Figura 2.11 Mecanismo general de las NMP y el efecto de radical persistente.

En este mecanismo, la polimerización se inicia con el rompimiento homolítico de alcoxiaminas, las cuales son compuestos que se caracterizan por tener un grupo aminoxilo ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NOR}_3$) que genera un radical iniciador y un radical mediador estable. En el punto de la disociación del compuesto iniciador, las concentraciones del radical persistente y del radical iniciador son iguales. En las etapas iniciales de la reacción, ocurre terminación irreversible entre los radicales propagadores y los iniciadores, lo que genera pequeñas cantidades de moléculas de bajo peso molecular. El radical, estable por naturaleza, no sufre acoplamiento, lo cual lleva a un pequeño exceso en la concentración del radical persistente con respecto al radical propagador. Este proceso desplaza efectivamente el equilibrio hacia la desactivación y una reducción en el acoplamiento bimolecular irreversible. Este fenómeno se conoce como el efecto del radical persistente (PRE).^[16] En este mecanismo, la terminación reversible es la etapa clave para reducir la concentración total de la cadena polimérica creciente.

El control en la NMP es logrado mediante el equilibrio dinámico entre alcoxiaminas durmientes y radicales propagantes activos. Para poder controlar efectivamente la polimerización, la alcoxiamina (TEMPO fue la utilizada en el presente trabajo) y otros radicales libres estables no debe reaccionar ni consigo mismo ni con el monómero para iniciar el crecimiento de nuevas cadenas, y no debe participar en reacciones secundarias como la abstracción de átomos de hidrógeno. Estos radicales persistentes también deben ser relativamente estables, aunque su lenta descomposición puede ayudar a mantener velocidades de polimerización apropiadas.

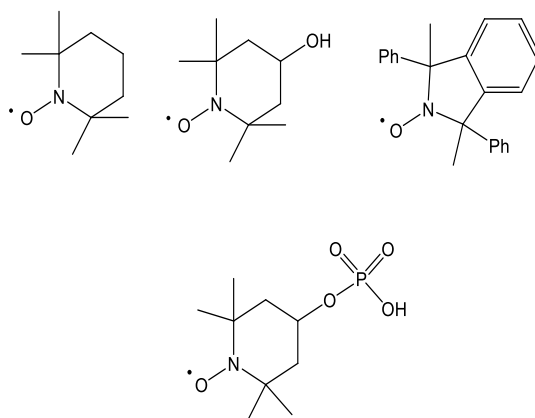


Figura 2.12 Ejemplos de alcoxiaminas

Tabla 1.1 Contribución significativas de NMP

Grupo	Instituto	Año	Principales estudios	Notas
George	Centro de investigación de Xerox, Canadá	1993	-Cinética y fundamentos de la iniciación bimolecular de estireno con BPO y TEMPO (papel de exceso nitroxidos ^[17] el papel de iniciación térmica ^[18] , el mecanismo y la cinética ^[19] , aumento de la velocidad en NMP ^[20]) -NMP en fase acuosa (emulsión, miniemulsión, etc.) ^[21]	-Primer grupo en introducir el concepto de NMP para producir poliestirenos con baja polidispersidad. - Enfoque bimolecular de la NMP
Matyjaszewski	Universidad Carnegie Mellon, U.S.A	1994	- Mecanismo, los fundamentos y aspectos prácticos ^[22] - Síntesis de materiales bien definidos como copolímeros de bloque y de injerto ^[23]	- Cinética
Fukuda	Instituto de Investigaciones Químicas de la Universidad de Kyoto, Japón	1996	-Aspectos cinéticos fundamentales, simulación del modelo para NMP ^[24] - Determinación de las constantes de velocidad cinética en NMP por cromatografía de permeación en gel ^[25] - La copolimerización de estireno y divinilo de bifenilo I ^[26]	-Principalmente utilizado iniciadores como mediadores. - Cinética

Fischer	Instituto de Química Física de la Universidad de Zurich, Suiza	1997	-La introducción de los conceptos de efecto del radical persistente en NMP ^[27] -Definición de criterios para el control "vivo" en NMP (constante de velocidad requeridas para optimizar el proceso) ^[28] -Diseño y síntesis de β -nitroxidos de fósforo y alcoxiaminas que se utilizan en lugar de nitroxidos TEMPO ^[29] -Investigaciones cinéticas de reacción cruzada entre los radicales de carbono principal y el nitroxido ^[30]	- Química y cinética
---------	--	------	--	----------------------

2.2.2.-Polimerización reversible por transferencia, adición y fragmentación de cadena (RAFT)

La polimerización RAFT ha encontrado una amplia gama de monómeros para polimerizar, incluyendo estireno, acrilatos, acrilamidas y acetato de vinilo las cuales se llevan a cabo en las mismas condiciones que la polimerización FRP, excepto por la adición de un agente de transferencia de cadena (CTA), que también se conoce como el agente de RAFT. Todos los agentes de RAFT son compuestos tiocarboníltio, e incluyen, por ejemplo, tioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos, y xantatos, este proceso de polimerización RAFT fue desarrollado por Rizzardo y compañeros de trabajo en (CSIRO)

2.2.2.1.-El mecanismo de RAFT

La polimerización RAFT es una técnica que se puede dividir en 5 pasos (Figura 2.13):

1. Iniciación. En las primeras etapas de la polimerización, un iniciador genera radicales que se combinan con unidades de monómero para formar cadenas de polímero. Constantemente nuevas cadenas se están creando a través de la descomposición del iniciador, la cantidad total de iniciador debe ser baja en comparación con la cantidad de agente de RAFT (I).

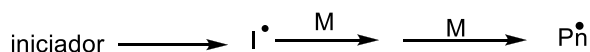
2.- Pre-Equilibrio. En esta etapa una cadena de propagación ($P_n \cdot$) llegara a tope cuando los ataques de los radicales del carbono del doble enlace del agente RAFT (I), forme un radical resultante intermedio (2) de fragmentos en un polímero latente tiocarboníltio (3) y un radical ($R \cdot$) el cual se reiniciara. La transformación de agente de RAFT (I) en el polímero latente tiocarboníltio (3) debe ser rápida para asegurar que toda cadenas de polímero empiezan a crecer al mismo tiempo. Es por ello que el grupo saliente del agente de RAFT original (es decir, el grupo R) necesita ser elegido de tal manera que se lleve a cabo una ruptura homolítica donde salga el mejor grupo saliente de la cadena del polímero (P_n). Además, el radical ($R \cdot$) debería ser un buen grupo que pueda reiniciar la reacción.

3.- Cadena de propagación y reiniciación. En esta etapa la reacción con el nuevo radical ($R \cdot$) junto con el monómero forma un nuevo radical de propagación ($P_m \cdot$).

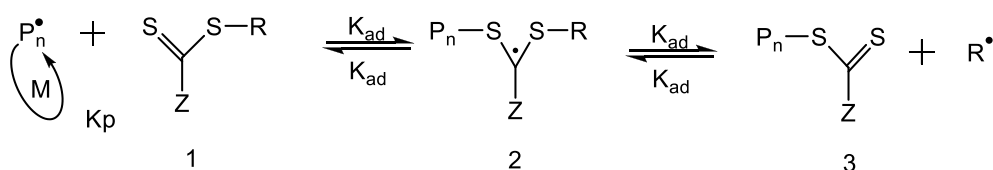
4.-Equilibrio principal. El nuevo radical de propagación ($P_m^\bullet$) reacciona con el latente tiocarbonilitio del polimérico (3), formando un nuevo latente tiocarbonilitio del polímero (5) y otro radical ($P_n^\bullet$). El rápido equilibrio entre los radicales que se propagan ($P_n^\bullet$ y $P_m^\bullet$) y el polímero latente tiocarbonilitio proporciona la misma probabilidad para todas las cadenas a crecer a la misma velocidad, lo que conduce a una evolución lineal del peso molecular con la conversión y la polidispersidad muy estrecha. La eficiencia de este paso determina el carácter viviente de la polimerización.

5.-Terminación. A lo largo de la polimerización alguna cadenas de polímero "muertos" serán formados. Terminación de la cadena puede ocurrir a través de reacciones de acoplamiento de dos centros activos (referido como combinación), o transferencia atómica entre cadenas activas (denominado desproporción). Sin embargo, este paso debe ser minimizado con el fin de lograr comportamiento viviente.

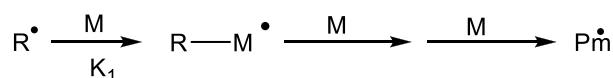
Iniciación



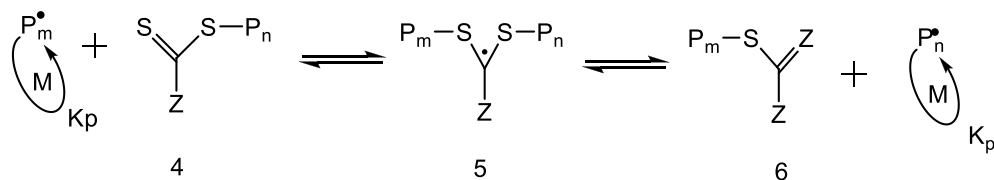
pre-equilibrio (a)



reiniciación



equilibrio principal



terminación

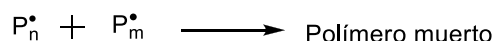


Figura 2.13 Mecanismo general de polimerización vía RAFT

2.2.2.2.-Elección de agente RAFT

La eficacia del agente de RAFT depende del monómero que se polimeriza y las propiedades de los grupos Z y R, respectivamente. El grupo Z debe activar el C = S doble enlace hacia adición de radicales, mientras que el grupo R debería ser un buen grupo saliente. La elección del agente RAFT es de particular importancia para la síntesis del copolímeros en bloque.

2.2.2.3.-Control del peso molecular característico de la polimerización RAFT

En la polimerización RAFT, así como en otras técnicas de polimerización CRP, el peso molecular del polímero se puede predeterminar con base en la estequiometría de la reacción. Para que esto sea posible, se deben cumplir muchas condiciones para establecer un buen control sobre la reacción. Estas condiciones incluyen una relación [CTA]: [I] y la selección adecuada del CTA, donde CTA es el agente de transferencia e I es el iniciador.

2.2.2.4.-Los agentes de transferencia de cadena y la influencia de su estructura

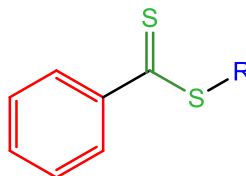
Desde que Moad, Thang y Rizzardo demostraron por primera vez la efectividad de los compuestos ditiocarbónicos como CTAs para la polimerización RAFT, se han explorado otras clases de compuestos como agentes de transferencia.

Tipos de agentes RAFT

Su uso depende del agente RAFT seleccionado.

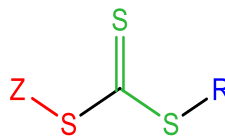
Ditiobenzoato

- Constantes de transferencia altas
- Propenso a la hidrólisis.
- Pueden causar retraso a ciertas condiciones.



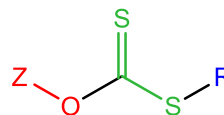
Tritiocarbonatos

- Se sintetizan fácilmente.
- Constantes altas de transferencia.
- Causan menos retraso y son más estables frente a la hidrólisis (que ditiobenzoato)



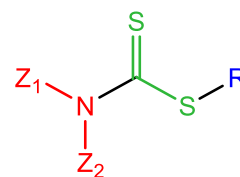
Xantatos

- Constante de transferencias inferiores
- Es más eficaz con menor cantidad de monómeros activados.
- Más actividad de los sustituyentes captadores de electrones



Ditiocarbamatos

- Actividad determinada por los sustituyentes en N.
- Efectiva con monómeros ricos en electrones.



Los puntos importantes en polimerización RAFT son:

- La elección del agente RAFT depende del monómero a utilizar
- La relación agente/iniciador alta
- Flujo bajo de radicales durante la polimerización

La efectividad de un CTA particular en términos del control del peso molecular y de la dispersidad para un sistema monomérico dado está determinada directamente por su estructura. Por ello, la selección apropiada del CTA, es de vital importancia para la obtención de materiales bien definidos. En general, se ha encontrado que los coeficientes de transferencia de los CTAs decrece en el orden ditiobenzoatos > tritiocarbonatos ~ ditiolcanoatos > ditiocarbonatos (xantatos) > ditiocarbamatos.

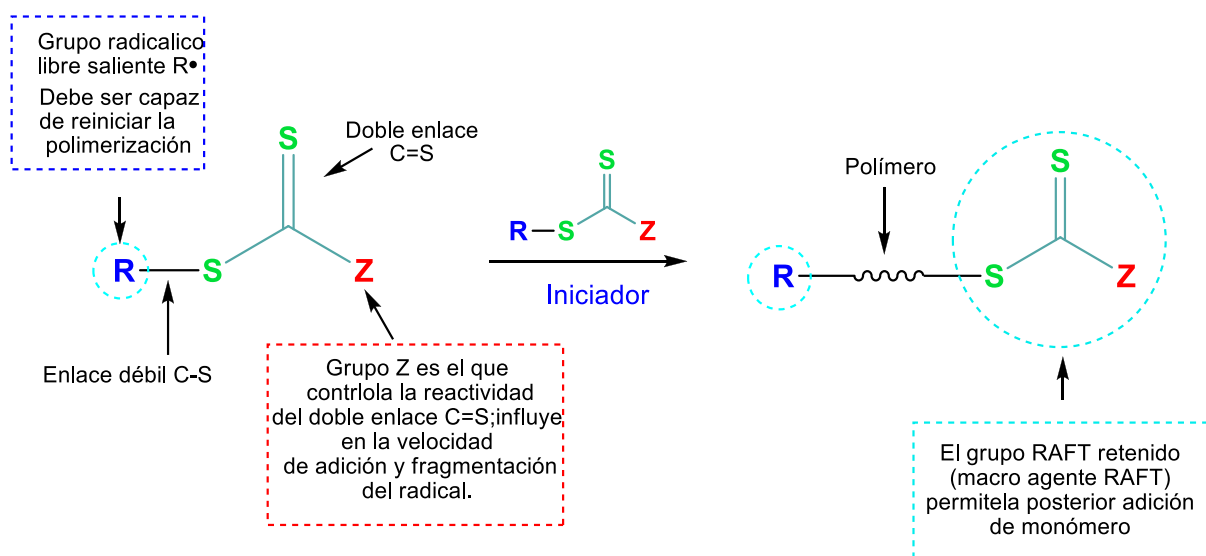


Figura 2.14 Características del agente RAFT

El grupo Z tiene el efecto más importante en la polimerización RAFT, pues modifica la velocidad de adición del radical al doble enlace C=S y determina la estabilidad de las especies radicáticas intermedias en la reacción. La adición rápida de las especies en propagación al doble enlace C=S es de vital importancia para el consumo total en las primeras etapas del CTA y de esa manera impedir la propagación entre los eventos de transferencia de cadena. El grupo Z, como ya se mencionó, determina la estabilidad de las especies radicáticas intermedias y establece la posición del equilibrio entre las especies activas y durmiente. De esta manera, una estabilización excesiva podría conducir a largos periodos de retardo

y a largos periodos de inhibición al reducir la velocidad de la fragmentación ^[31,32]. Los grupos Z más comúnmente empleados incluyen grupos alquilo, arilo y grupos heterocíclicos.

2.3.-Cristalización de polímeros

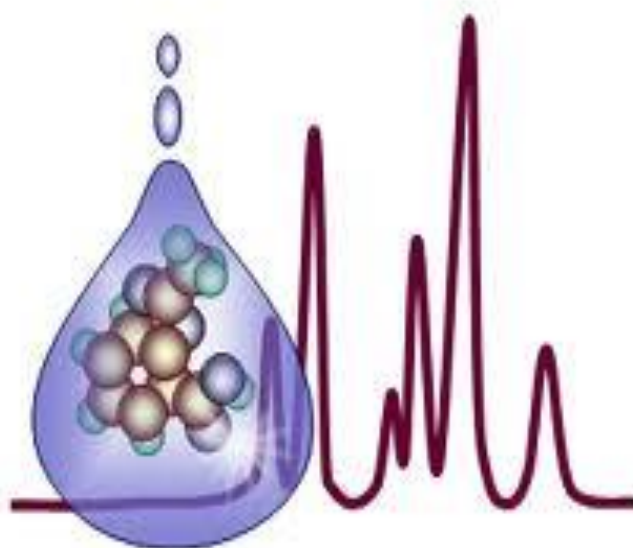
“Cristalinidad” significa que las cadenas de polímero son paralelas y muy compactas, y “amorfo” significa que las cadenas poliméricas están desordenadas ^[33]. La mayoría de los polímeros existen como estructuras complejas formadas por regiones cristalinas y amorfas. La cristalinidad es generalmente inducida por calentamiento por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) y, a menudo se acompaña de orientación molecular ^[34]. Es imposible alcanzar el 100% de cristalinidad con la menor energía libre porque los polímeros no tienen un peso molecular uniforme.

Generalmente, el polímero más cristalizado puede alcanzar el 10-80% de cristalinidad y es considerado como semi-cristalino. Las capacidades de cristalización dependen de la tacticidad del polímero, la rigidez de la cadena, voluminosidad, la polaridad de los grupos secundarios y la microestructura de los polímeros. También los factores externos tales como velocidad de enfriamiento, agentes de nucleación, la orientación y la velocidad de extracción en la masa fundida afectan a la tasa global de cristalización y el grado de cristalinidad. Las cadenas de polímero con estructura simétrica o un alto grado de estéreo-regularidad y fuertes interacciones polares son más fácilmente cristalizado mientras que, el proceso de cristalización se retardará en los polímeros que se encuentran ramificados, las cadenas de polímeros reticulados atácticos o aquellos grupos que contienen impurezas tales como unidades de monómero, estos polímeros sólo pueden reaccionar para producir estructuras parcialmente cristalinas generalmente y se llaman "semicristalino" ^[35]. La cristalinidad también se ve afectada por factores extrínsecos, como la relación de estiramiento, el modo de extensión y temperatura de cristalización en la preparación de películas de polímero ^[36].

El PET es un polímero cristizable por su regularidad en su estructura química y su geométrica, sea en el estado semi-cristalino o en el estado amorfo, los niveles de cristalinidad y la morfología afectan significativamente las propiedades de los polímeros. Aún con limitaciones en sus propiedades de barrera y resistencia mecánica, el PET cristalino sigue siendo ampliamente utilizado. Los polímeros con alta cristalinidad tienen una temperatura de transición vítrea más alta T_g (T_g es de 67 ° C para el PET amorfo y 81 ° C para el PET cristalino) y tienen un mayor módulo, dureza, rigidez, resistencia a la tracción, y mayor resistencia a los disolventes, pero menos impacto fuerza ^[37,38].

Capítulo 3

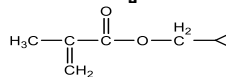
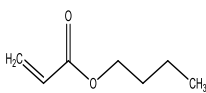
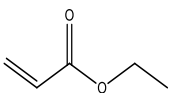
Desarrollo Experimental



3.1.-Materiales y Equipo

En la siguiente tabla se muestran los reactivos utilizados para el presente trabajo:

Tabla 3.1.-Características fisicoquímicas de los materiales

Propiedades fisicoquímicas Monómero	Estireno 	Metacrilato de glicidilo 	Tolueno 	Acrilato de Butilo 	Acrilato de Etilo 	Xileno 
Apariencia	Líquido aceitoso	Líquido transparente	Líquido	Líquido Incoloro	Líquido Incoloro	Líquido transparente e Incoloro.
Color	Aromático característico	-	Característico	Característico	Acre	Característico
Olor	Incoloro	Incoloro	Incoloro	-	-	-
Peso Molecular	104.15 g/mol	142.15 g/mol	92.14 g/mol	128.01 g/mol	100.02 g/mol	106.16 g/mol
Solubilidad	Éter y alcohol	2.30%	0.05 g/L en agua	0.14 g/100 ml en agua	0.15 g/100 ml en agua	0.2 g/l en agua a 20°C
Punto de ebullición	145 °C	189 °C a 760 mmHg	110.62 °C	145-149 °C	99°C	144°C
Punto de congelación	-30 °C	< -70 °C	-94.99 °C	-64 °C	-71 °C	-25 °C
Densidad	0.909g/cm3 a (20°C)	1.068 g / ml (8.91 lb / gal) a 25°C	0.866 g/cm3	0.90 (agua = 1)	0.92 (agua = 1)	0.88 g/cm3
Punto de inflamación	34.4 °C	PMCC 85 °C	4.4 °C	36 °C c.c.	9 °C c.c.	30°C
Presión de vapor	-	0.33 mm Hg a 25 °C	29 hPa (20 °C)	0.43 KPa (20 °C)	3.9 KPa (20 °C)	6.7 hPa (20°C)

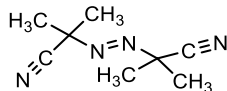
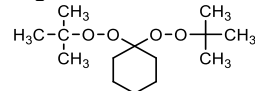
Propiedades Fisicoquímicas	Iniciador		
	AIBN	Trigonox 22 E50	
			
Apariencia	Sólido	Líquido claro	Sólido Naranja
Olor	No disponible	-	Inodoro
Peso molecular	164.21 g/mol	260.4 g/mol	-
Punto de ebullición	No disponible	-	-
Punto de fusión	105 °C	-	-
Temperatura crítica	No disponible	-	-
Solubilidad	Insoluble en agua frío	-	-
Densidad	-	0.900 g/cm³	-

Tabla 3.2.-Características fisicoquímicas de los materiales

Propiedades fisicoquímicas	PET virgen	PET reciclado
Apariencia	Pellet blancas o película claras	Hojuela
Densidad (amorfo)	1.335 g /cm ³	1.323 g /cm ³
Densidad (cristalino)	1.420 g /cm ³	--
Temperatura de transición (amorfo)	67 °C	
Temperatura de transición (cristalino)	81 °C	
Punto de fusión	250-265 ° C	
Absorción de agua	0,16%	.4%
Límite elástico	50-150%	
Módulo de Young	02.08 a 03.01 GPa	

Tabla 3.3.-Características del PETr

PETr	Melt Index	Viscosidad intrínseca
PET-r-Limpio	100 g/10 min	0.504 g/Dl



Figura 3.1 PET reciclado Limpio

Para la síntesis de los copolímeros se utilizó un reactor Parr tipo batch de 1 L de capacidad.

3.1.1.-Reactor de alta presión

Se usó un reactor de acero inoxidable de 1L equipado para trabajar alta presión de hasta 3,500 psi (240 bar), cuenta con un serpentín interior a través del cual fluye el medio de calentamiento, además el fluido pasa también por la chaqueta lo que permite un excelente control de la temperatura de reacción; esto se logra por la conexión a un termorregulador de temperatura variable. Además, se tiene una línea para la adición de nitrógeno para mantener el sistema inerte, el medio de reacción es controlado a través un software que permite visualizar todas las variables de proceso (T, P, velocidad, torque), el control de la temperatura del sistema es a través de un equipo de termorregulación Huber de características especiales, el cual se describe enseguida.



Figura 3.2 Reactor Parr

3.1.2.-Equipo de Termorregulación Huber

El termorregulador es de la marca Huber modelo Unistat 815, el cual está comunicado al reactor mediante un sensor de temperatura tipo RTD, el aceite térmico fluye directamente hacia la chaqueta del reactor, el equipo puede trabajar en modo interno (regulación del fluido interno) y modo cascada (controla la temperatura del reactor y de acuerdo con esta ajusta la del fluido). Se decidió trabajar en este modo ya que permite un mejor control de la velocidad de polimerización, de ésta manera mediante el sensor de temperatura el software interno del equipo hace los cambios en la temperatura del aceite de manera que el medio de reacción se mantenga lo más cerca posible del Set-Point. Éste sistema ofrece el mejor control sobre la temperatura.

3.2.-Caraterización Analítica y Mecánica

3.2.1.-Técnicas de caracterización para el análisis de propiedades de los materiales sintetizados

Para llevar a cabo la caracterización de los materiales, se retiran muestras del medio de reacción a diferentes tiempos (mediante jeringas o tubos de muestreo), que se inhiben agregándole alcohol a la muestra, para estudiar la cinética de reacción (conversión, velocidad, etc.), determinar la composición, parámetros de peso molecular y propiedades térmicas. Antes de realizar la caracterización de los materiales se realizará la purificación de estos, la cual consiste en disolver el polímero en el solvente (metanol) para después coagular en alcohol metílico y secarla en una campana de extracción.

3.2.2.-Determinación de la conversión de monómero

La conversión se determina vía gravimétrica, se toman muestras (en una charola previamente pesada) del medio de reacción (viales o Reactor Parr de alta presión) donde se llevó a cabo la reacción de polimerización del SGMA.

Primero se registra el peso de la charola vacía a peso constante (P_1), enseguida el peso de la charola con la muestra inhibida (P_2), a continuación se lleva un proceso de secado a vacío a 50°C hasta obtener un peso constante (P_3), se vuelve a pesar y se calcula el grado de conversión de monómero usando la siguiente formula:

$$\text{Conversión} = \frac{P_1 - P_2}{P_3} * 100 \quad (3.1)$$

3.2.3.-Espectroscopia de Infrarrojo

La técnica de Espectroscopia de Infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intermolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. Se utilizó un equipo de Espectroscopia de infrarrojo (IR) Varían 640 FT-IR equipado con Reflectancia Total Atenuada (ATR) con el fin de analizar la composición de los polímeros. Los espectros de infrarrojo fueron registrados dentro del intervalo de $600 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$, las señales de mayor interés se ubican en 1720 cm^{-1} para los enlaces del grupo epóxido y 699 cm^{-1} para estireno.



Figura 3.3 Espectrómetro de Infrarrojo

3.2.4.-Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Con la espectroscopia de RMN se pueden identificar moléculas, determinar su estructura o estudiar procesos dinámicos. En el caso de RMN, los polímeros fueron analizados a partir de soluciones en cloroformo deuterado (CDCl_3), con una concentración de 5-10% p/v usando tetrametilsilano como estándar interno (TMS). Se utilizó un equipo de Resonancia Magnética Nuclear Bruker 500 MHz a temperatura ambiente.



Figura 3.4 Equipo de RMN

3.2.5.-Cromatografía de exclusión de partícula (GPC)

Para obtener la distribución de peso molecular se utilizó cromatografía de exclusión de tamaño (GPC), los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de líquidos Knauer provisto con una serie de columnas empacadas de gel (105 y 104 Å) operado isotérmicamente a 40°C usando como eluyente THF (1.0 mL/min). Se analizaron soluciones de polímero en tetrahidrofurano a una concentración de un intervalo 0.010-0.015 g/mL, se agrega una gota de tolueno como trazador. El equipo fue calibrado con estándares de poliestireno así que los pesos moleculares promedio reportados en este estudio son en todos los casos pesos moleculares equivalentes poliestireno.

3.2.6.-Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

Para el análisis cinético se prepararon muestras en un intervalo de 50-80 mg de solución de los monómeros, las cuales fueron comprimidas en celdas especiales para DSC y se programan isotermas o rampas.

Para determinar la T_g , las muestras fueron analizadas con los siguientes programas: ciclo de calentamiento/enfriamiento/calentamiento, primero el calentamiento de 20-230°C con velocidad de 20°C/min a fin de borrar la historia térmica y evaporar los compuestos volátiles que pudieran estar contenidos en la muestra.

Posteriormente se procedió al enfriamiento con nitrógeno líquido a 0 °C y enseguida se llevó a cabo un calentamiento hasta 230°C y se toman los valores de este ciclo. El equipo fue calibrado con un estándar de indio ($T_m^0 = 156.6$ °C y $\Delta H_f^0 = 28.5$ J/g). A lo largo del análisis se mantuvo una atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación de las muestras.



Figura 3.5 Equipo de DSC

3.2.7.-Pruebas de Impacto

En elementos sometidos a efectos exteriores instantáneos o variaciones bruscas de las cargas, las que pueden aparecer circunstancialmente, su falla se produce generalmente, al no aceptar deformaciones plásticas o por fragilidad, aun en aquellos metales considerados como dúctiles. En estos casos es conveniente analizar el comportamiento del material en experiencias de choque o impacto. El ensayo de tracción estático nos da valores correctos de la ductilidad de un metal, no resulta preciso para determinar su grado de tenacidad o fragilidad, en condiciones variables de trabajo.

3.2.8.-Prueba de Tensión

Las propiedades mecánicas de un material determinan el comportamiento de este durante la aplicación de alguna carga o alguna fuerza, este comportamiento se denomina esfuerzo, existen diferentes tipos de esfuerzos: tensión, compresión, cortante y torsión. Durante los últimos años la prueba de tensión se ha convertido en una de las más utilizadas y eficaces pruebas para obtener información de las propiedades mecánicas del material.

3.2.9.-Índice de Fluidez

La prueba de flujo en fusión se detalla en la norma ASTM D1238 e ISO 1133 mide rápidamente un punto de la curva de viscosidad bajo condiciones estándar. La informatización y automatización han reducido las variables, obteniendo resultados de rendimiento con una mayor precisión y repetitividad. Consiste en un conjunto de cilindro y pistón se calienta a contener una muestra de resina, una carga especificada (peso) se aplica al pistón, y el polímero fundido se extruye a través de una boquilla capilar de dimensiones específicas, la masa de resina, en gramos, que se extruye en 10 minutos es igual a la MFR, expresado en unidades de g / 10 min. (Este valor es también comúnmente se llama el índice de fusión, IM o derretir flujo índice, IMF). Para la realización de la prueba se secó el material obtenido a una temperatura de 120 °C y posteriormente se realiza la prueba en el plastómetro.



Figura 3.6 Plastómetro utilizado en la medición de Índice de fluidez

3.2.10. Viscosidad

La viscosidad es una de las propiedades más importantes de las soluciones poliméricas. La viscosidad depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular. Normalmente, una molécula de alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico y la viscosidad de la solución aumenta. Se determinó la viscosidad intrínseca, que es una medida indirecta del peso molecular, es decir, del tamaño promedio de moléculas que definen el polímero. Para las aplicaciones del PET más habituales, el grado botella, con $0,8 \pm 0,02$ dL/g de viscosidad intrínseca es el más adecuado, cualquier disminución en la viscosidad del PET reciclado con el extendedor en su proceso de transformación, significará una reducción del peso molecular (PM).

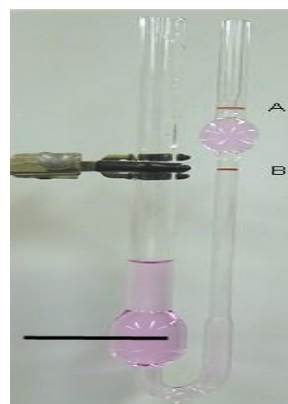
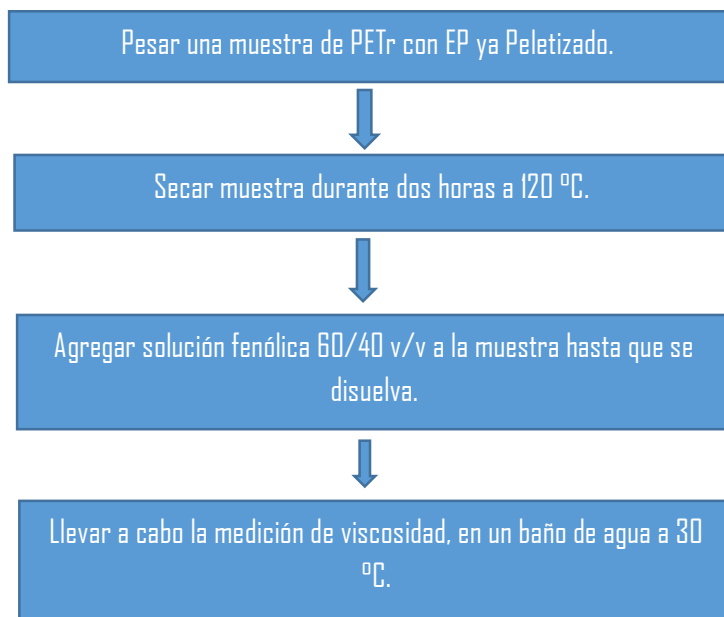
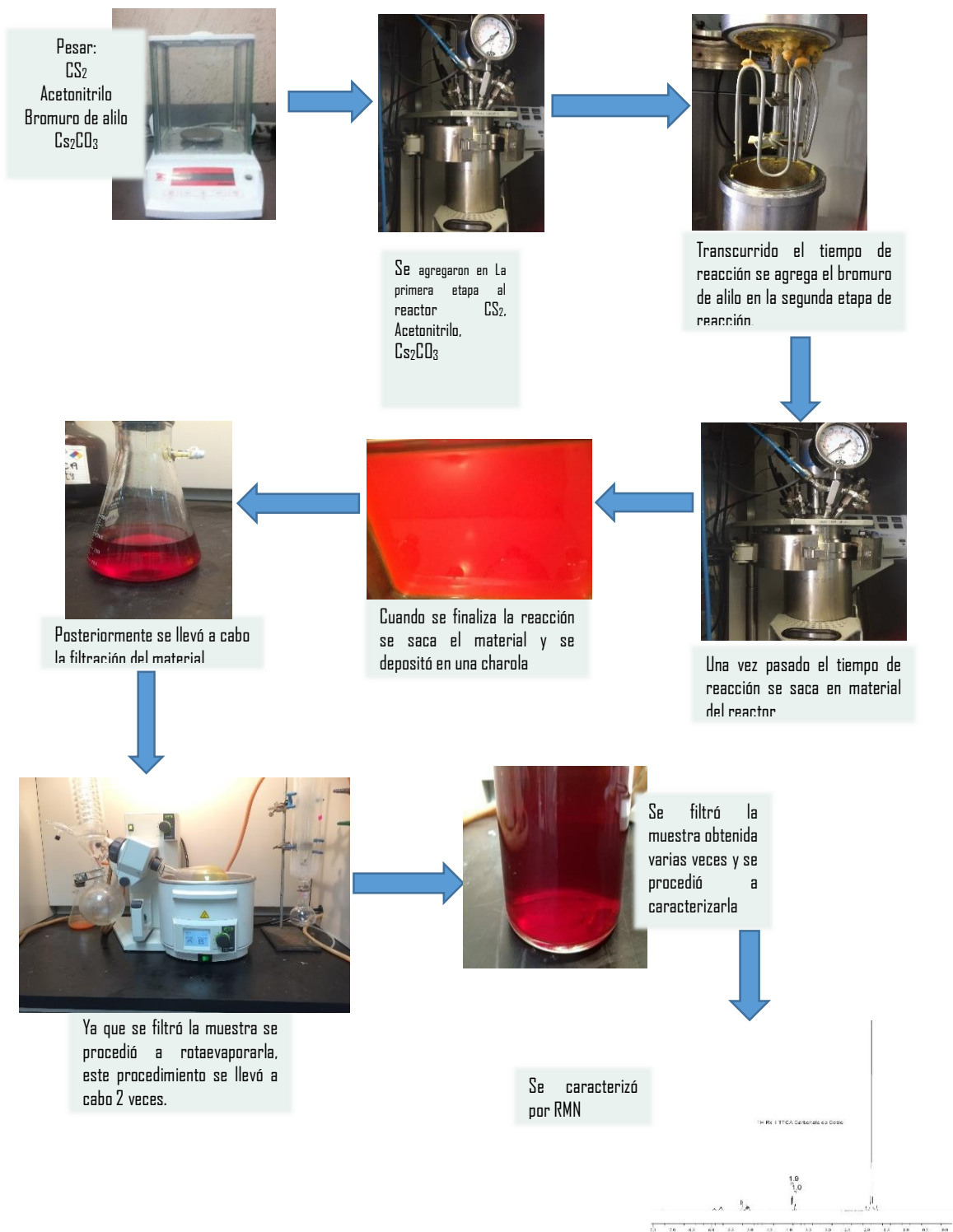
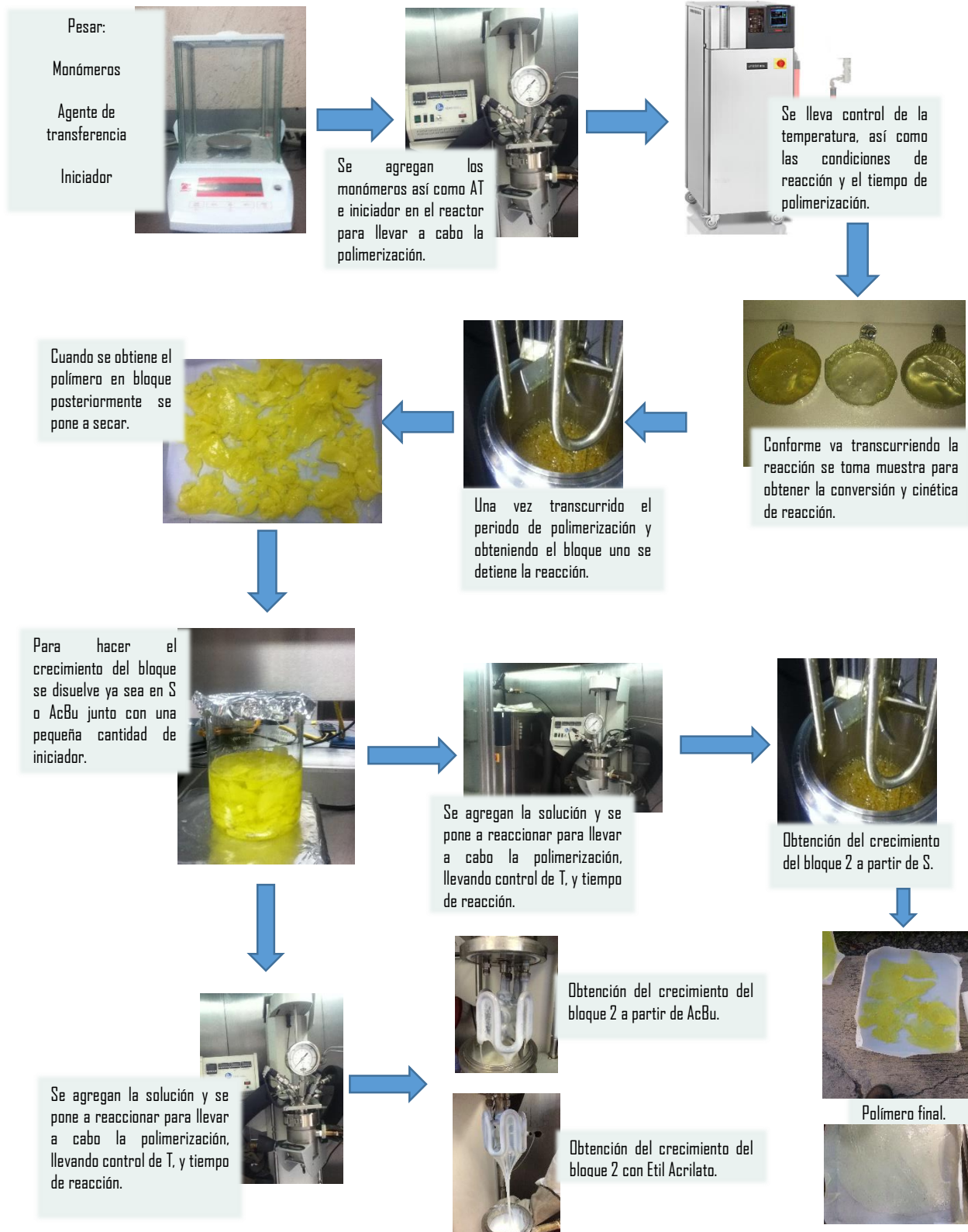


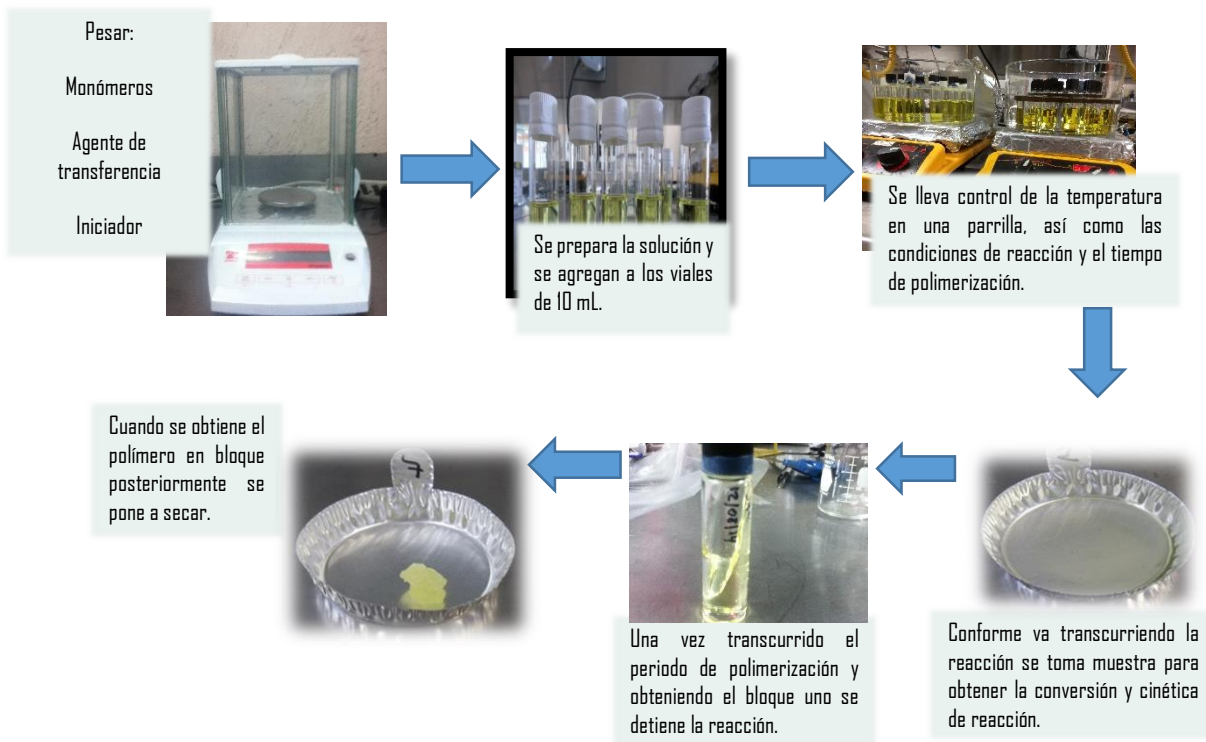
Figura 3.7 Viscosímetro de Ostwald

3.3.-Descripción de las etapas para la obtención del agente de transferencia (CTA)

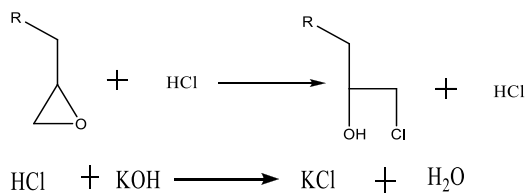


3.4.-Descripción de las etapas de obtención de los materiales



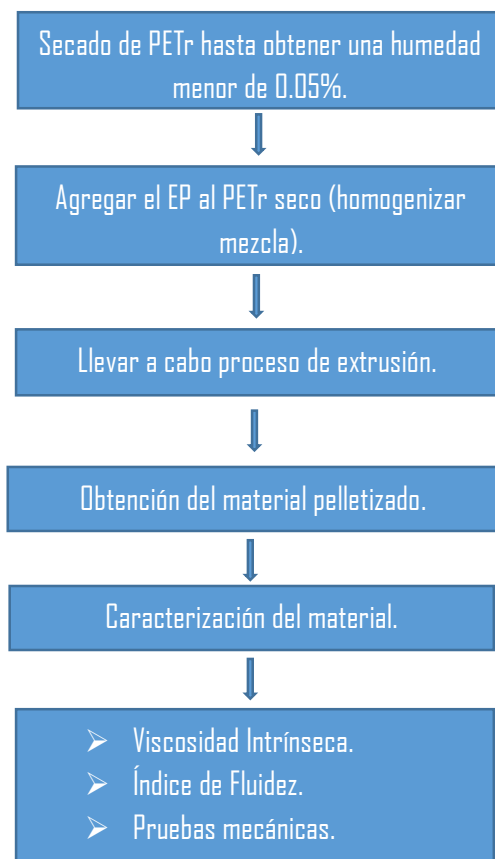


3.5.-Descripción de las etapas para la determinación de grupos funcionales.



3.6- Metodología para la extensión de cadena de PETr con EP's

La metodología que se realizó para la evaluación del extendedor de cadena en PETr es la siguiente:



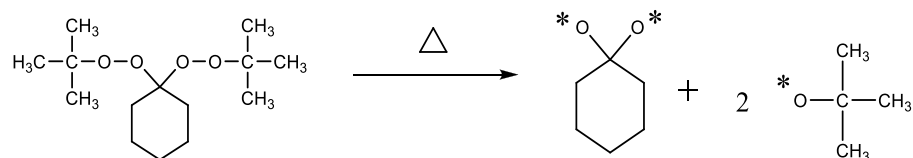
Capítulo 4

Presentación y discusión de resultados

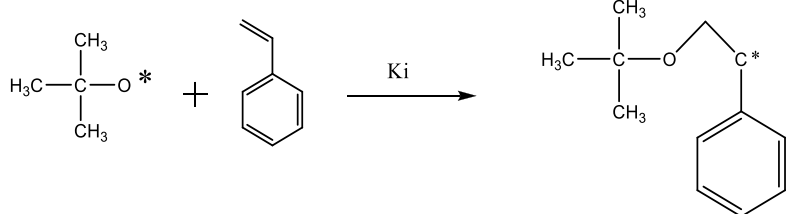
4.1.-Síntesis de copolímeros funcionalizados por Nitróxidos o radicales estables (NMP o SFRP)

A continuación se discutirán los resultados obtenidos, pero antes se muestra la ruta de síntesis propuesta en este trabajo para la copolimerización de estireno (S) y metacrilato de glicidilo (GMA) mediante la polimerización mediada por Nitróxidos (Figura 4.1) con base al mecanismo reportado para la homopolimerización de estireno tal y como se señaló en el marco teórico.

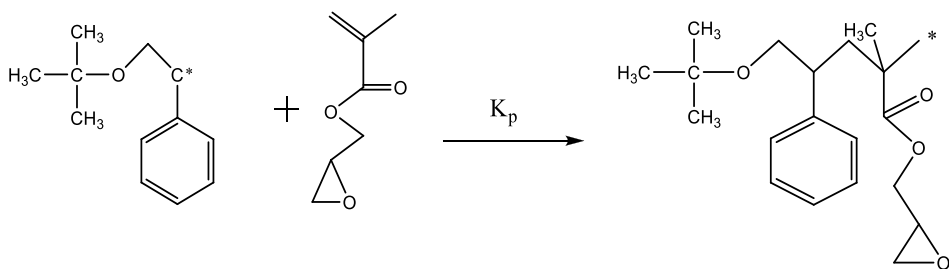
Ruptura del iniciador



Iniciación



Propagación



Agregando el iniciador

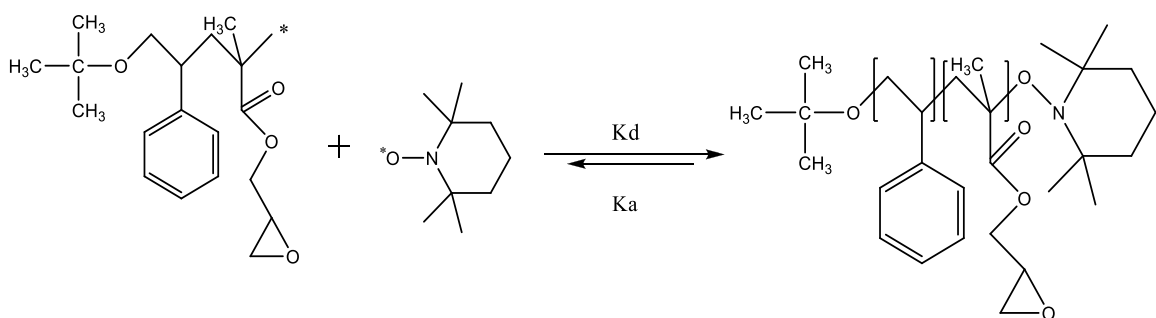


Figura 4.1 Ruta de reacción propuesto para la reacción de copolimerización de estireno-metacrilato de glicidilo vía NMP

El primer paso es la descomposición térmica del iniciador en radicales primarios ter-butoxi altamente reactivos los cuales atacan el doble enlace C=C iniciando la polimerización del monómero formando un nuevo radical, en este caso

ejemplificado para el estireno. Estos radicales se propagan con más unidades monoméricas ya sea de estireno o metacrilato hasta que son atrapados por los radicales TEMPO.

Los radicales TEMPO tiene un enlace lábil (C-O) con facilidad para reaccionar con la cadena propagante, esta reacción lleva a la formación de alquil aminas in situ, como se mencionó detalladamente en el capítulo 2, el enlace C-O es relativamente débil a temperaturas superiores a 100 ° C por lo que se disocia de forma reversible, ocurriendo así el establecimiento de la desactivación de equilibrio entre la activación de cadenas inactivos y activos.

4.1.2.-Efecto de la composición

Como primer acercamiento estas reacciones se llevaron a cabo en viales, para ello se consideró las condiciones reportadas en la literatura^[39,40] manteniendo la temperatura constante (140°C), a una relación controlador (alcoxiamina, OH-TEMPO)/ iniciador (peróxido) de 4:1 (Tabla 4.1). El objetivo de esta serie de experimentos es estudiar la cinética de reacción y así poder elegir la composición más adecuada.

Tabla 4.1.-Serie de experimentos barriendo la composición de SGMA

Copolímero	Composición Molar			Relación Molar
	Fracción molar GMA	Moles de S	Moles de GMA	S:GMA:TEMPO:I
90/10	10	1.66	0.18	1328:144:4:1
85/15	15	1.54	0.27	1238:219:4:1
75/25	25	1.32	0.44	1056:352:4:1
70/30	30	1.21	0.51	969:415:4:1
60/40	40	1.01	0.67	804:536:4:1
40/60	60	0.63	0.94	504:756:4:1
30/70	70	0.45	1.07	367:856:4:1
15/85	85	0.22	1.24	176:996:4:1

*La relación S-GMA en los copolímeros está dada de la siguiente manera, el primer número corresponde al S, siendo el segundo correspondiente al GMA.

4.1.2.1-Efecto de la composición sobre la conversión

En la Figura 4.2 se observa el efecto de la composición sobre la conversión, entre menor es la cantidad de metacrilato la conversión es mayor, por ejemplo a una composición S-GMA 90-10 se tiene una conversión mayor a 80% en aproximadamente 2 horas, mientras que a una composición de S-GMA 15-85 se tienen valores de conversión menores de 15 % al mismo tiempo de reacción, esto puede explicarse por una reacción de inhibición debido a que los grupos epóxidos del metacrilato reaccionan con el oxígeno de la alcoxiamina impidiendo con ello la reacción de propagación.

En la Figura 4.3 se presenta el comportamiento cinético en función de la composición, nuevamente se observan los efectos de composición. En seguida se muestran las diferentes K_p 's, la K_p es la velocidad de propagación que corresponden a la velocidad de reacción siendo la composición 90-10 S-GMA la más rápida con una K_p 0.0158 min^{-1} y la composición 15-85 S-GMA la más lenta con una K_p 0.0008 min^{-1} y la que presenta conversiones muy baja que llega a una conversión de 14.03 % en un tiempo de 130 minutos, nuevamente se observa la inhibición entre la alcoxiamina y los grupos funcionales del monómero de acrilato, además se observa un periodo de inducción lo que hace que la reacción se lleve a cabo a mayor tiempo pero muestra una relación lineal entre la concentración de monómero y el tiempo que es característico de un sistema "vivo" o controlado más correctamente llamado, actualmente desactivación reversible. Observando una adecuada polimerización.

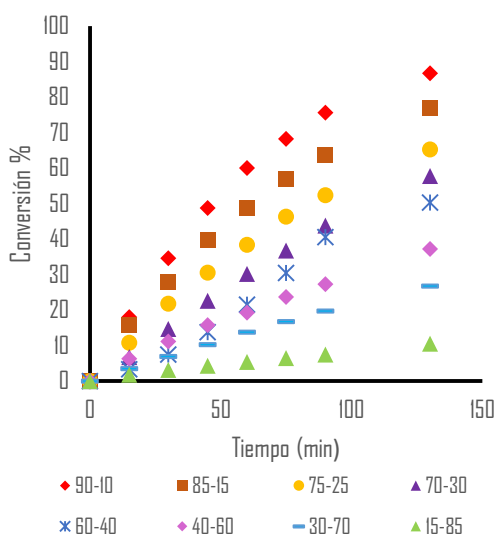


Figura 4.2 Conversión vs tiempo variando la composición de S-GMA

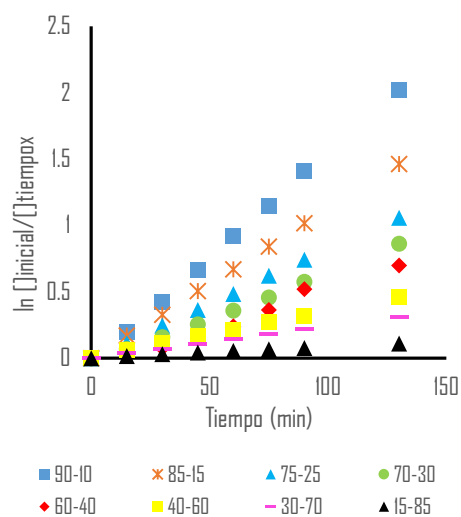


Figura 4.3 Gráfica de cinética de reacción variando la composición S-GMA

Otra manera de observar o comparar el sistema de reacción es a través de las velocidades de polimerización conocidas como RP 's que ayudan a elegir la reacción más conveniente. Con la información cinética anteriormente obtenida se llevó a cabo el cálculo de las RP del sistema en función de las composiciones, estas RP 's se presentan en la Tabla 4.2, se observan valores de orden de $1.417 \times 10^6 - 7.16 \times 10^8 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$, a una composición de 10 a 40 de metacrilato la velocidad es del orden $1.417 \times 10^6 - 6.22 \times 10^7 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$, a partir de ahí la velocidad disminuye hasta que en el caso de 85% de metacrilato es de $7.16 \times 10^8 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$, es decir 20 veces menor lo cual se explica de acuerdo a lo que se mencionó respecto a la inhibición de la alcoxiamina con los grupos funcionales del monómero de acrilato.

Tabla 4.2.- RP cinética de barrido de composición.

Composición S-GMA	RP/1x10 ⁶ L/mol*s
90/10	1.417
85/15	0.531
75/25	0.559
70/30	0.592
60/40	0.622
40/60	0.275
30/70	0.142
15/85	0.071

4.1.2.2.-Efecto de la composición sobre el peso molecular

Posteriormente se realizó la caracterización de muestras a diferentes tiempos de reacción de los copolímeros de 15% a 70% de metacrilato, por medio de cromatografía de exclusión de tamaño, para observar la evolución del peso molecular, para esto el peso molecular estimado se calculó de la siguiente manera:

$$M_n = \frac{[M]_0 * FW_{mon}}{[AT]_0} \cdot \text{Conversión} + M_w [AT]_0 \quad (4.1)$$

La cuál divide la masa total de polímero a conversión completa entre el número de cadenas. La masa total de polímero por unidad de volumen se determina multiplicando la concentración de monómero inicial ($[M]_0$) por la masa molar del monómero (FW_{mon}). El número de cadenas es igual a la concentración inicial de agente de transferencia o controlador. Brouwer, 2001. El peso molecular estimado para todos los casos fue de 30,000 g/mol.

En las gráfica (Figura 4.4 y 4.5), se muestra que a mayor contenido de metacrilato de glicidilo, a un 70% se observa un crecimiento ordenado, el peso molecular crece de manera lineal con la conversión, la polidispersidad disminuye sin embargo se observa que el polímero ya no puede crecer, solo se alcanzan conversiones de 45% aunque el tiempo de reacción continúe, lo cual se ha venido comentando, el efecto que se da en la inhibición de la alcoxiamina a altos niveles de metacrilato.

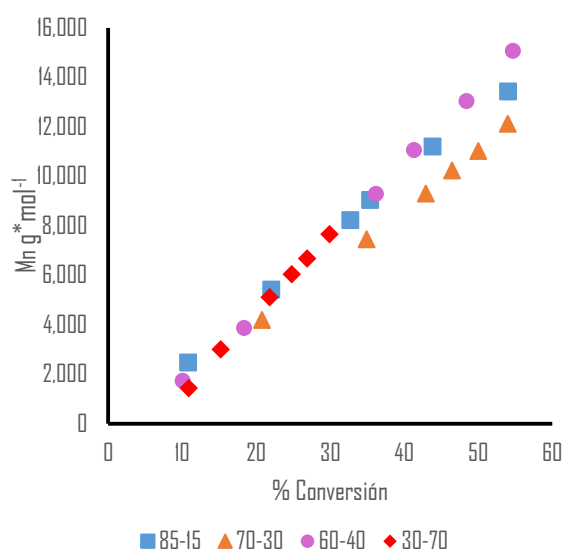


Figura 4.4 Mn vs Conversión a diferentes composiciones de S-GMA

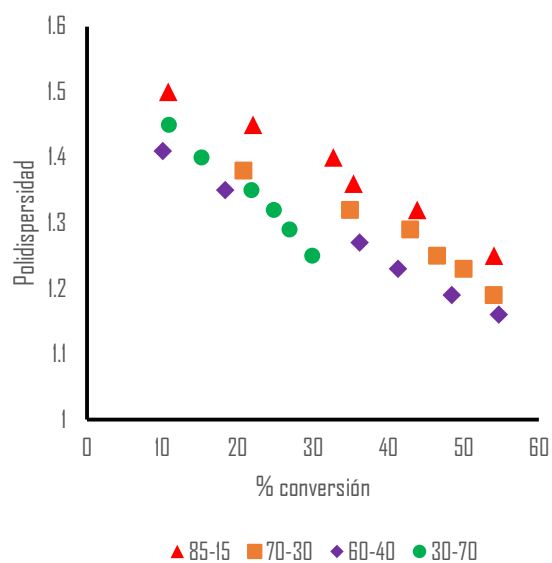


Figura 4.5 Polidispersidad vs Conversión a diferentes composiciones de S-GMA

En las Figuras 4.6 se presenta el cromatograma que muestra la evolución del peso molecular en función conversión. En el cromatogramas se observa el recorrimiento de los tiempos de retención para cada una de las muestras, los polímeros de menor peso molecular (4,000-6000 g/mol) eluyen a tiempos de 19 minutos, este tiempo se va la muestra.

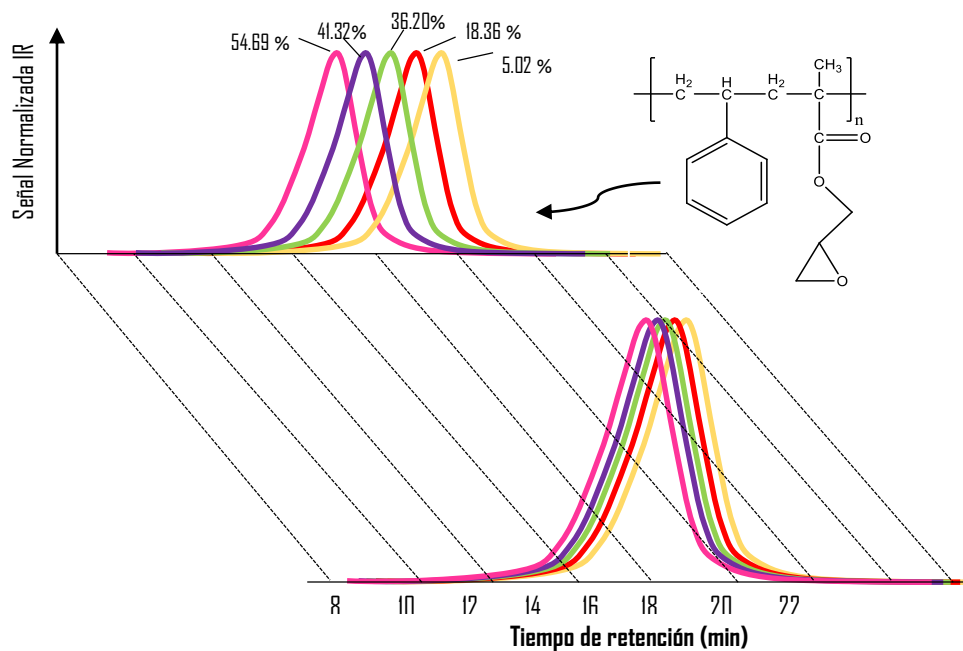


Figura 4.6 Gráfica de Mn de composición 70/30 S-GMA

4.1.2.3.-Análisis de IR de los copolímeros

Se analizaron las muestras de los copolímeros obtenidos por medio de espectroscopia de infrarrojo para observar las señales presentes en la muestra y confirmar la obtención del copolímero S-GMA. Las señales de estireno se observan en $3082, 3060, 3027, 3008 \text{ cm}^{-1}$ $\text{Csp}^2\text{-H}$ v, 1630 cm^{-1} $\text{C}=\text{C}$ v grupo vinilo, $1601, 1575, 1494, 1440 \text{ cm}^{-1}$ $\text{C}\approx\text{C}$ v grupo del fenilo, $991, 909 \text{ cm}^{-1}$ CH y olefina mono-sustituída, 776 cm^{-1} CH y benceno mono-sustituído, 697 cm^{-1} deformación del anillo.

Las señales del GMA aparecen en CH_2 de tensión en 3060 cm^{-1} , CH de tensión en 3002 cm^{-1} , $\text{Csp}^3\text{-H}$ tensión 2957 cm^{-1} , $\text{C}=\text{O}$ tensión en 1720 cm^{-1} , $\text{CH}=\text{CH}$ tensión 1636 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ tensión del éster 1166 cm^{-1} , deformación del epóxido 909 y 945 cm^{-1} y CH balanceo de epóxido 844 y 761 cm^{-1} , en la Figura 4.3 se muestran las señales más características de los monómeros que forman parte de la estructura del copolímero, que son en 697 cm^{-1} para el estireno y 1720 cm^{-1} para metacrilato de glicidilo.

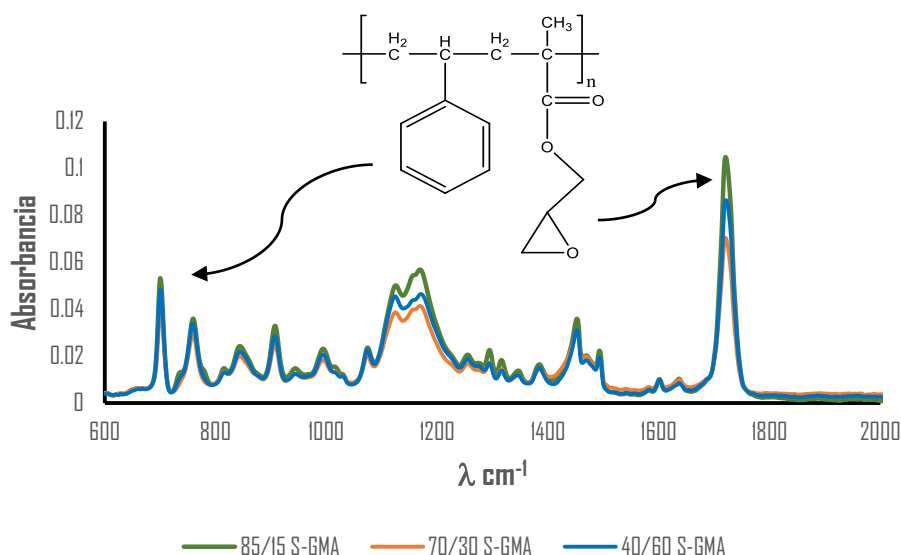


Figura 4.7 Espectro de Infrarrojo

Es importante mencionar que solo se presenta el espectro de infrarrojo de tres composiciones de S-GMA debido a que presentan el mismo comportamiento, es decir las señales son las mismas para todas las composiciones de los copolímeros obtenidos la única diferencia que presentan es la intensidad en las señales, debido a las composiciones de los copolímeros.

Para determinar la composición de los copolímeros presente en el copolímero se realiza análisis de ^1H RMN usando las señales características del estireno y del metacrilato de glicidilo tal y como se observan en la Figura 4.8.

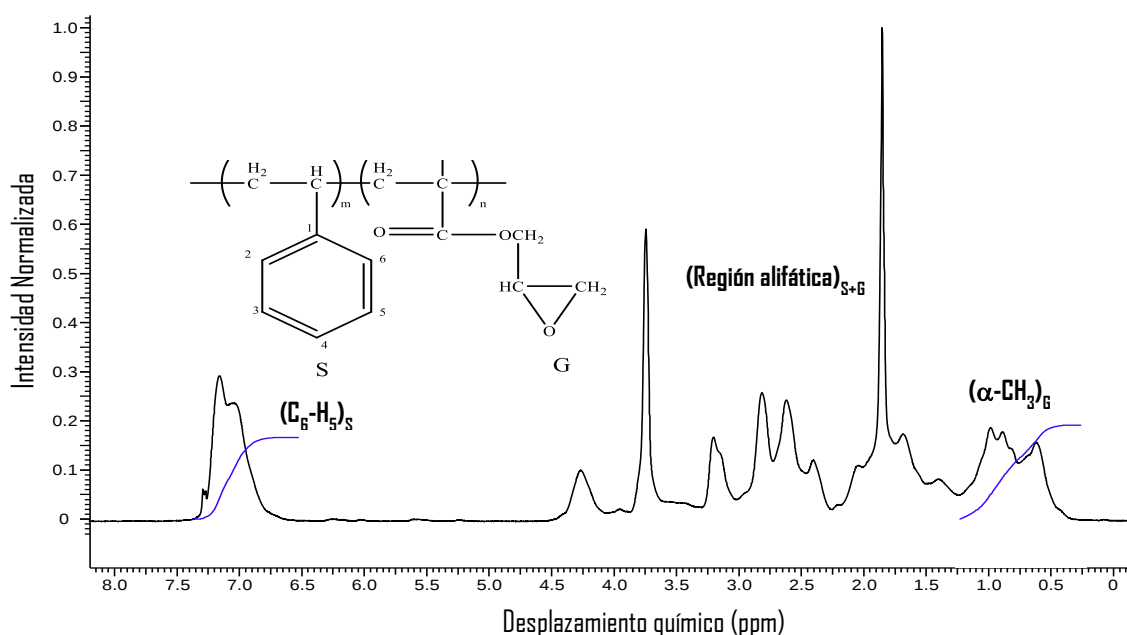


Figura 4.8 Asignación de señales en el ^1H RMN de S-GMA

En la Tabla 4.3, se muestran las composiciones obtenidas a partir de los espectros de la Figura 4.8.

Tabla 4.3.-Composición de GMA de los copolímeros

Alimentada		^1H RMN	
Estireno	Metacrilato	Estireno	Metacrilato
0.10	0.90	0.82	0.18
0.15	0.85	0.77	0.23
0.30	0.70	0.61	0.39
0.40	0.60	0.51	0.49
0.70	0.30	0.32	0.68
0.80	0.20	0.25	0.75

Se observan desviaciones de la composición respecto a las alimentaciones lo cual es característico de los copolímeros aleatorios sobre todo a valores menores al 50% de metacrilato, por arriba de esta composición la desviación es menor.

Primero se realizó un barrido de composición para conocer la reactividad del sistema y sobre todo estudiar el comportamiento del metacrilato ya que de este existen pocos estudios de copolimerización del S-GMA mediante la polimerización mediante Nitróxidos (NMP).

4.1.3-Copolimerización en reactor de alta presión

El barrido de las composiciones, permitió conocer la reactividad del sistema y elegir la composición más adecuada del copolímero, con esta información se lleva a cabo la síntesis de copolímeros S-GMA en un reactor Parr a alta presión de 1L. Se usó una composición de 30 y 40 de metacrilato, la cual está dentro de la composición típica de los extendedores de cadena (20-60%) analizando la reactividad, a una temperatura de 140°C y una relación iniciador peróxido/controlador de 4:1 (Tabla 4.4).

Tabla 4.4.-Reacciones de copolimerización en reactor Parr de 1L

Copolímero	Composición					Relación molar
S/GMA	Fracción mol GMA	Fracción peso S	Fracción peso GMA	S (mol)	GMA (mol)	S:GMA:AC:I
70/30	30	63.074	36.925	15.147	6.491	969:415:4:1
60/40	40	52.337	47.662	12.569	8.37	804:536:4:1

4.1.3.1.-Análisis cinético

En la Figura 4.9 se observa el comportamiento de la copolimerización a 70-30 y 60-40 de S-GMA con respecto al tiempo y la conversión, se observa que a una composición de 70-30 S-GMA se tiene una mayor conversión en menor tiempo obteniendo por ejemplo una conversión final de 85 % en 4 horas de reacción, mientras que a una composición de 60-40 S-GMA se tiene una conversión de 75% en este mismo tiempo.

En la Figura 4.10 se observa una relación lineal entre la concentración de monómero y el tiempo, que es característica de un sistema controlado y se aprecia también la velocidad de cada una de las composiciones, la composición 70-30 S-GMA tiene una velocidad de reacción más rápida respecto a la composición 60-40 S-GMA, el valor de Kp a una composición de 70-30 S-GMA es de 0.31 mol/min y en la composición de 60-40 S-GMA tiene un valor de 0.055 mol/min, confirmando con estos valores que a mayor cantidad de metacrilato la reacción ocurrirá de manera más lenta respecto a una composición que presente menor cantidad de metacrilato.

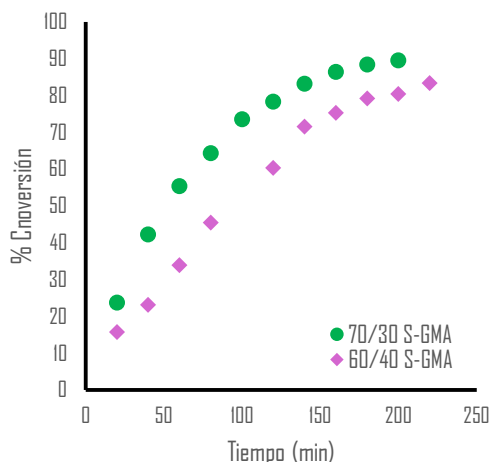


Figura 4.9 Conversión vs tiempo

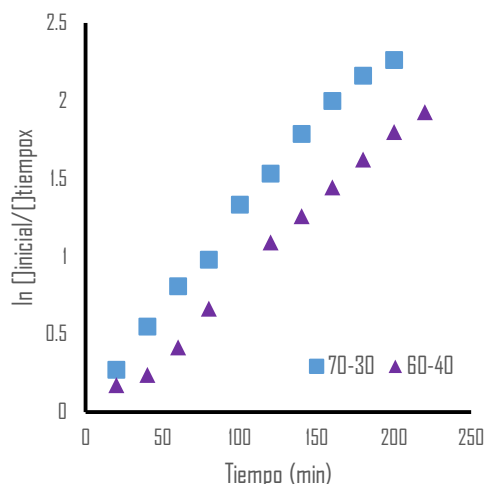


Figura 4.10 Cinética de reacción

4.1.3.2-Peso y distribución molecular

Posteriormente se procede a caracterizar la cinética de una serie de muestras a 70-30 S-GMA por medio de cromatografía de exclusión de tamaño, en la Tabla 4.5, con el fin de visualizar el crecimiento del copolímero de S-GMA se hizo énfasis en la composición 70-30 ya que muestra mejores niveles de conversión y la reacción se lleva a cabo en un menor tiempo.

Tabla 4.5.- Peso molecular de la cinética de composición 70-30

Copolímero	Avance de reacción		Distribución de peso molecular			Peso Teórico	Relación molar
	Tiempo (min)	Conversión (%)	Mn	Mw	PD	Mn Th	S-GMA-CTA-I
NMP70 M1	60	23.74	9,160	14,733	1.6087	7,130	970:416:4:1
NMP70 M2	80	42.25	12,980	18,405	1.5178	12,680	970:416:4:1
NMP70 M4	130	56.58	18,370	25,808	1.4824	16,970	970:416:4:1
NMP70 M5	220	75.59	23,350	34,382	1.4727	22,680	970:416:4:1
NMP70 M10	270	89.57	25,530	38,844	1.3217	26,870	970:416:4:1
NMP60	250	85.4	22,407	29,014	1.4393	24,108	804:535:4:1

Los resultados obtenidos muestran un crecimiento en el peso molecular de la composición 70-30 S-GMA partiendo de la muestra NMP7 M1 con un peso molecular de 9,160 g/mol con una polidispersidad de 1.6087 hasta un peso de 25,530 g/mol con una polidispersidad de 1.3217, el peso se ve en aumento mientras que la polidispersidad disminuye acercándose a 1, lo que indica que tiene un carácter viviente, en el caso de la composición 60-40 S-GMA el peso que se obtiene es de 22,407 g/mol con una polidispersidad de 1.4393, partiendo de un peso molecular teórico de 40,000

g/mol. A continuación se muestra una gráfica del cromatograma para visualizar de mejor manera el crecimiento del material con composición 70-30 S-GMA.

Para comprobar que se obtuvieron los materiales se analizaron por medio de espectroscopia de infrarrojo, para conocer la composición del copolímero de S-GMA, los espectros se muestran en la Figura 4.11, donde se observan las señales características del estireno a 699 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} para el metacrilato, características del material.

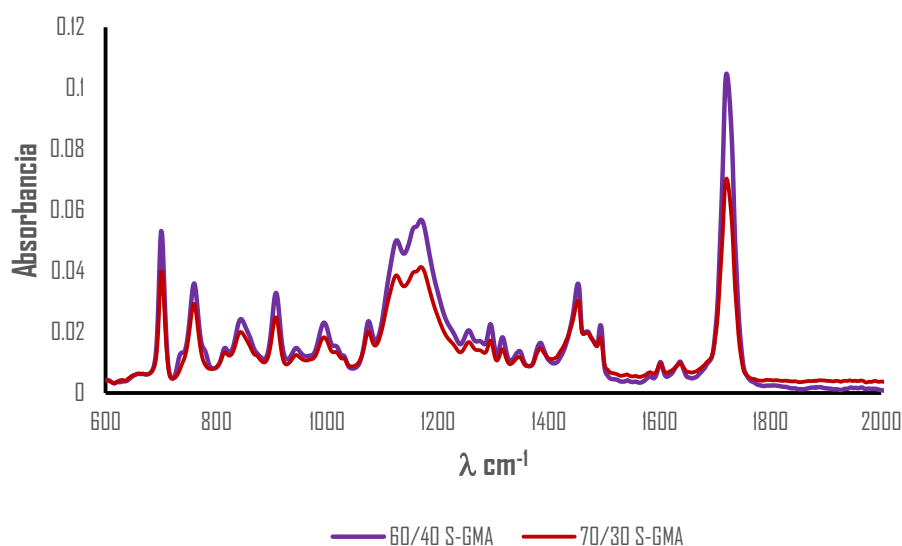


Figura 4.11 Espectro de Infrarrojo

4.1.4.-Crecimiento de cadena, formación de bloque tipo A-B

Una vez que se obtuvo el copolímero de S-GMA y dada sus características "vivas" se estudió su extensión para formar un segundo bloque, con las composiciones de la siguiente tabla:

Tabla 4.6.- Crecimiento de copolímeros SGMA

B2 Crecimiento en viales			
B1	Crecimiento	I_{mol}	Temperatura
70/30	60/40	0.0025	140 °C
70/30P	60/40	0.0025	140 °C
60/40	60/40	0.0025	140 °C

B2 se refiere al segundo bloque, es decir crecimiento del copolímero, utilizando un iniciador de tipo peróxido.

Antes de discutir resultados se muestra el esquema propuesto para la extensión de cadena de los copolímeros S-GMA, debe mencionarse que es necesario adicionar iniciador para generar radicales que permitan la reacción con el monómero de estireno adicionado, esto a una temperatura de 140 °C, formando un copolímero de bloques SGMA-S.

Agregando el iniciador

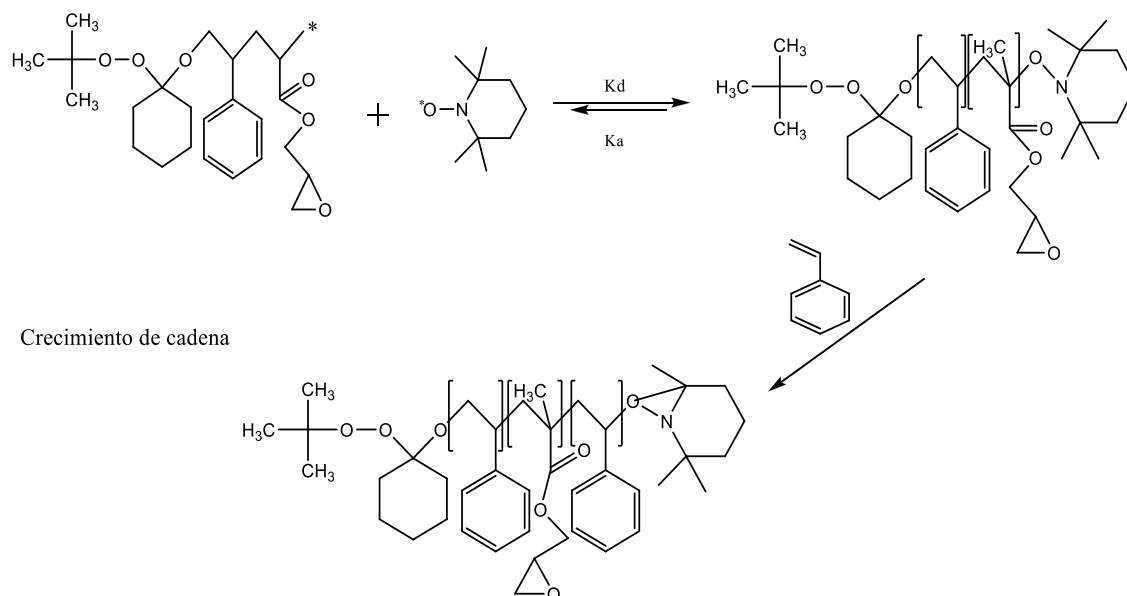


Figura 4.12 Esquema de reacción propuesto para el crecimiento de cadena de SGMA vía NMP

En la Figura 4.13 se muestra el copolímero ya disuelto con el monómero de estireno e iniciador partiendo de las composiciones antes mencionadas, en el vial a) 70-30 SGMA, b) 70-30 SGMA purificado y c) 60-40 SGMA. Las muestras se prepararon tomando el polímero obtenido S-GMA agregándole monomero de S para el crecimiento del bloque junto con iniciador que permite que se lleve a cabola reacción, a una temeperatura de 140 °C, en la etapa de crecimiento la reacción se lleva a cabo de manera satisfactoria, teniendo un buen control de la temeperatura y no se presento ningún disparo de reacción.

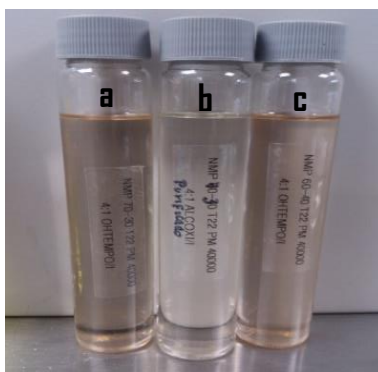
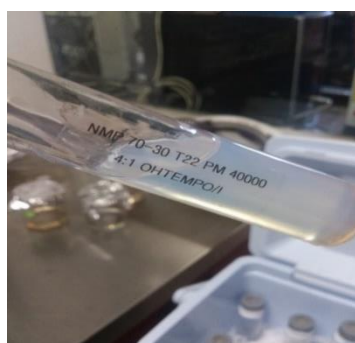


Figura 4.13 Copolímeros SGMA con monómero de Estireno

En la Figura 4.14 a) se muestra la extensión del copolímeros a una composición de 70-30 S-GMA a una hora de reacción y a una composición 60-40 S-GMA (Figura 4.14 b) en ambas muestras se puede observar el cambio de viscosidad, sin embargo ambos copolímeros fluyen fácilmente, la viscosidad es una forma indirecta de medir el peso molecular a mayor viscosidad el peso molecular será más grande, en este caso, las muestras fluyen fácilmente lo que indica que presentan pesos moleculares pequeños.

En la Figura 4.15 a) y 4.15 b) se muestran ambos copolímeros a dos horas de reacción. En este caso la conversión es mayor al 80% y los polímeros fluyen con dificultad con un aspecto prácticamente sólido, lo cual es muy bueno ya que indica que los pesos moleculares serán grandes. Cuando el copolímero de la primera etapa es purificado (disuelto en THF y coagulado en metanol) se observa un mayor crecimiento en su peso molecular, el material ya no fluye tal y como se observa en la figura 4.14 c).

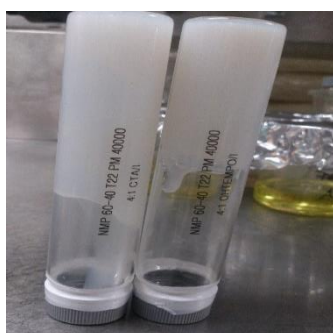


(a)

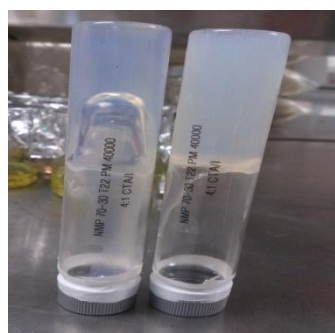


(b)

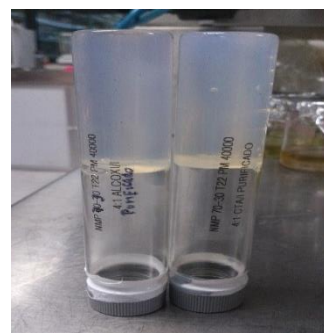
Figura 4.14 (a) muestra la composición 70-30. (b) muestra la composición de 60-40. Ambas a una hora de reacción



(a)



(b)



(c)

Figura 4.15 Viales a diferentes composiciones de SGMA transcurrido a 2 horas de reacción.

Enseguida se procedió a obtener el peso molecular de los copolímeros extendidos. En la tabla siguiente se muestran los resultados de esta caracterización.

Tabla 4.7.- Crecimiento del bloque a diferentes composiciones

Copolímero	Mn inicial	PD	Mn final	PD	Razón de crecimiento
70/30	27,480	1.346	44,600	1.84	97.33%
70/30P	27,480	1.346	54,750	1.75	
60/40	27,470	1.4696	45,500	1.78	99 %

*Condiciones: Temperatura 140°C, Crecimiento 60/40 S-GMA, Iniciador T22

Se observan que los polímeros obtenidos, tienen un buen crecimiento de peso molecular, tomando de referencia que en la literatura se reportan pesos moleculares de 30,000 g/mol, mayores al 95% que hace referencia al crecimiento del peso inicial al peso final del polímero. Se observa que la polidispersidad también es relativamente mayor al primer bloque que era de 1.346-1.4696 y cuando se realiza el crecimiento del bloque se obtiene una polidispersidad de 1.75-1.85, lo cual indica buen control del sistema. La purificación del polímero influye en su crecimiento respecto al peso molecular como se observa en la Tabla 4.7, se realizó el análisis a dos muestras con la misma composición de S-GMA, solo que a uno se le realizó un proceso de purificación para observar si había diferencia en el crecimiento del copolímero. Los resultados obtenidos muestran claramente que cuando el material se purifica existe un mayor crecimiento en su peso molecular, teniendo un M_n de 54,750 g/mol, mientras que la muestra que no se purificó tuvo un M_n de 44,600 g/mol.

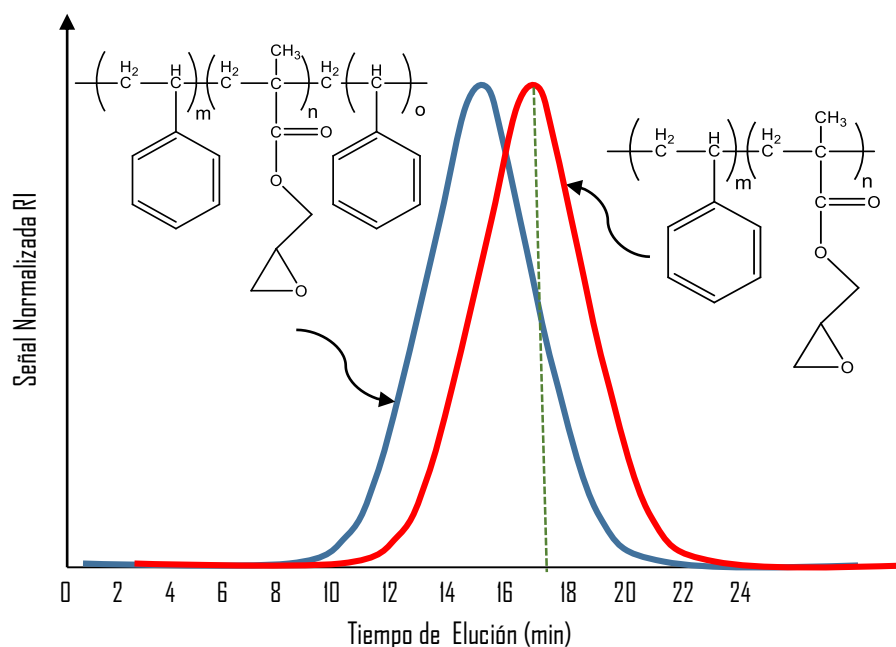


Figura 4.16 Cromatograma de crecimiento de bloque de SGMA 70-30 purificado

Se observó que cuando el material eluye a un menor tiempo los pesos moleculares son mayores respecto a cuándo el material le toma más tiempo de elución los pesos moleculares son más pequeños.

4.1.5.-Síntesis a escala Planta Piloto

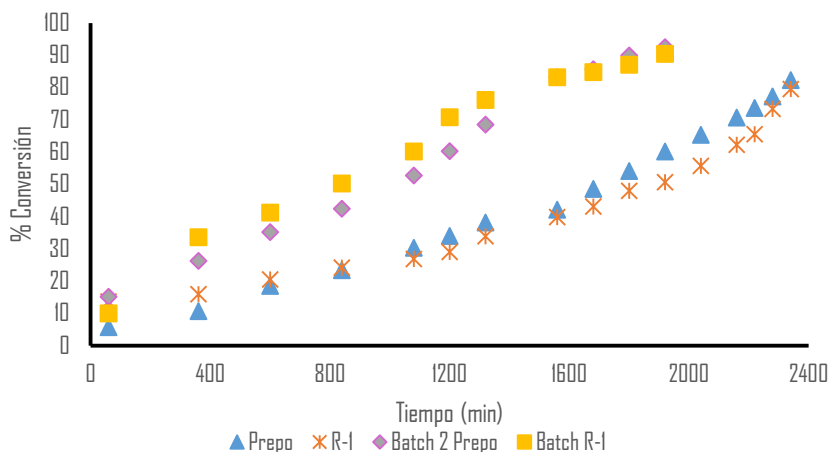
Se realizó un escalamiento a nivel de planta piloto continua de Resirene, la cual puede producir hasta 240 kg/día. La formulación escogida fue 70-30 S-GMA, y para elegir esta composición, se tomó en cuenta la cantidad presente del monómero de metacrilato y el efecto que causa en la polimerización. Se encontró que a cantidades altas del monómero de metacrilato la polimerización presenta conversiones bajas así como también el periodo de reacción es mucho mayor, observando el efecto de la inhibición de la alcoxiamina. También se tomaron en cuenta las condiciones de la planta piloto. Primero se realizó la polimerización en un proceso por lotes con las condiciones de la tabla siguiente.

Tabla 4.8.-Composición de SGMA

Composición	Controlador/Iniciador		Relación molar	
S/GMA	Molar de OHTEMPO	Molar de T22	S:GMA:AC:I	Temperatura
70/30	6.25	1.5625	970:415:4:1	130°C

Se llevó a cabo el escalamiento en planta piloto, obteniendo conversiones del 70-75%. En el primer bloque se aproximó a los valores de 80% obtenidos en laboratorio. Es importante comentar que estas reacciones se llevaron de manera controlada, lográndose suprimir velocidades de reacción con alta generación de calor (conocidas industrialmente

como “disparos de reacción”) aunque para ello se dejó reaccionar el primer bloque durante 8 horas a 130°C. Es por esta razón que no se realiza la reacción a una temperatura de 140 °C tanto en las pruebas del laboratorio en los viales, así como en el reactor Parr de 1L. La extensión del primer bloque se realizó pasando este copolímero a un segundo reactor en el cual se adiciona monómero de estireno e iniciador, en este caso se dejó reaccionar 6 horas obteniendo conversiones promedio de 80%, también bajo condiciones controladas.



El
fue

Figura 4.17 Conversión vs tiempo en plato piloto

escalamiento
exitoso, por

lo que se diseñó un plan para el escalamiento en proceso continuo, un proceso mucho más eficiente tanto técnica y económicamente, la operación en continuo también se logró demostrar obteniéndose incluso el material en forma pelletizada (Figura 4.18).



Figura 4.18 Peletizado de EP en PPC

Los materiales que se seleccionaron para llevar a cabo su evaluación son los siguientes:

Tabla 4.9.-Copolímeros seleccionados

Copolímero	Proceso
EP-NMP-PPC	Continuo

EP-NMP-PPC se refiere al copolímero de S-GMA obtenido por un proceso continuo en planta piloto.

Los experimentos realizados a través de la polimerización mediante Nitróxidos fueron exitosa obteniendo buenos resultados pero se decidió realizar otra serie de experimento por medio de otro tipo de polimerización que se describe a continuación.

4.2.-Síntesis de Copolímeros Funcionalizados vía Polimerización reversible por transferencia, adición y fragmentación de cadena (RAFT)

Para entender la síntesis del copolímero de S-GMA se propuso un esquema de reacción partiendo del mecanismo general de polimerización vía RAFT.

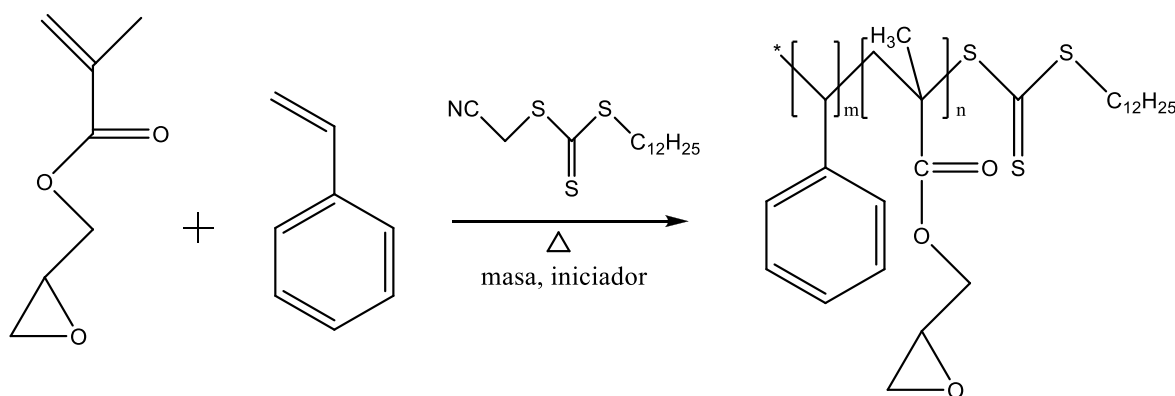


Figura 4.19 Mecanismo de reacción SGMA utilizando un iniciador

En este caso el mecanismo de reacción se realizó con el iniciador peróxido, tomando en cuenta que el agente de transferencia es asimétrico solo reaccionara de una lado de la estructura, en este caso con el enlace CN el cual puede reaccionar tanto con el doble enlace C=C del estireno o C=C del metilmetacrilato.

4.2.1.-Efecto de la composición monomérica

Primero se realizó un barrido de composición de los monómeros, variando el tipo de agente de transferencia (Tabla 4.10) con el objetivo de conocer la reactividad del sistema de copolimerización, para observar si existe variación en usar un agente de transferencia u otro, manteniendo constante la relación agente de transferencia / iniciador (4:1) y una temperatura de 106 °C. En la siguiente tabla se presentan los experimentos realizados.

Tabla 4.10.-Barrido de composición variando el tipo de agente de transferencia

TTCA/CDTTC					
Copolímero	Composición				Relación molar
	S _{mol}	GMA _{mol}	F _S peso	F _{GMA} peso	S-GMA-ATC-I
85/15	0.387	0.068	0.806	0.194	1238:218:4:1
70/30	0.303	0.130	0.631	0.369	969:415:4:1
60/40	0.251	0.168	0.523	0.477	804:536:4:1
40/60	0.158	0.236	0.328	0.672	504:756:4:1
30/70	0.115	0.268	0.239	0.761	367:856:4:1
15/85	0.055	0.311	0.114	0.886	175:996:4:1

Al realizar el barrido de los diferentes agentes de transferencia la única diferencia notable que se observó fue el olor en los copolímeros obtenidos, ya que cuando se empleó el TTCA su olor es más intenso respecto al CDTTC que casi no huele, respecto al control ambos agentes de transferencia tienen un buen control en la reacción de copolimerización.

4.2.1.1.-Análisis cinético

En las siguientes gráficas (Figuras 4.20 y 4.21) se observa el efecto de la composición sobre la conversión y velocidad de reacción. Entre mayor es la cantidad de metacrilato la conversión es mayor por ejemplo a una hora de reacción con 85% de metacrilato la conversión es de prácticamente 100% mientras con 15% de metacrilato la conversión es de 60%, una composición intermedia de 40% de metacrilato da como resultado una conversión de 85%. Esto mismo puede observarse en las gráficas de primer orden, en las que se aprecia fácilmente como aumenta la velocidad de reacción a medida que aumenta la cantidad de metacrilato, sin embargo a cantidades altas de metacrilato (>70%) el comportamiento no es lineal lo que indica una desviación del carácter controlado.

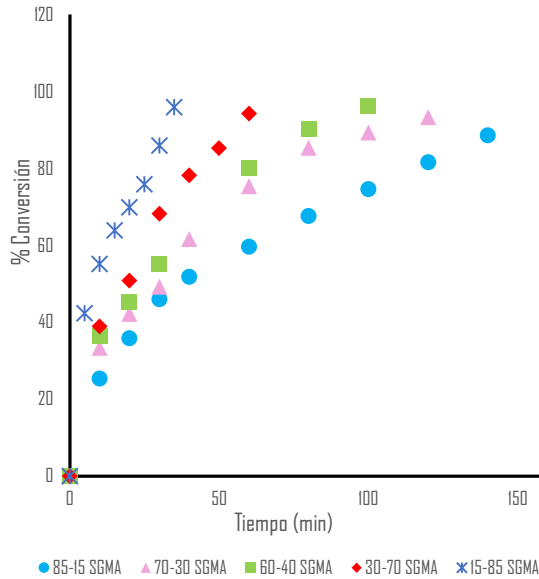


Figura 4.20 Conversión vs tiempo variando la composición S-GMA

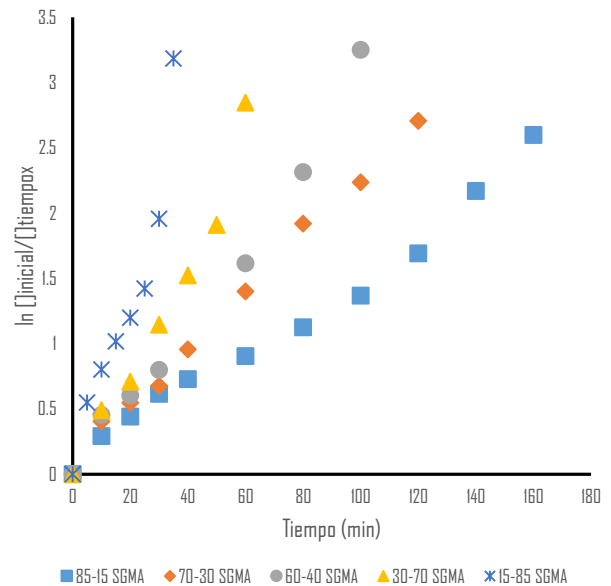


Figura 4.21 Cinética de reacción

Otra manera de observar o comparar el sistema de reacción es a través de las velocidades conocidas como $RP's$ que ayudan a elegir la reacción más conveniente. Con la información cinética anteriormente obtenida se llevó el cálculo de las $RP's$ del sistema en función de las composiciones, los datos obtenidos se presentan en la Tabla 4.II. En la tabla se observan valores de orden $1 \times 10^3 \text{ L/mol}^*s$, conforme la cantidad de metacrilato va aumentando la velocidad es más rápida.

Tabla 4.II.- RP cinética del barrido de composición

Copolímero	Constante de velocidad		
	$RP_{promedio}/1 \times 10^3 \text{ L/mol}^*s$	$RP/1 \times 10^3 \text{ L/mol}^*s$ a una conversión < 30 %	$K_p/1 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$
S-GMA			
85-15	2.52	5.10	1.5
70-30	3.24	6.43	2.23
60-40	4.30	8.78	3.2
30-70	5.25	10.90	4.28
15-85	8.21	19.00	8.04

Una vez que se realizó el barrido de composición por esta técnica RAFT y por la técnica NMP se hizo una comparación de valores de K_p donde se observa que la polimerización vía RAFT es mucho más rápida frente a la polimerización vía NMP. De acuerdo a sus velocidades de reacción, se observó que en el caso de la polimerización vía NMP las K_p 's son más pequeñas respecto a las K_p 's obtenidas en la polimerización RAFT tal y como se observan los valores en la Tabla 5.5, siendo que en una composición 85-15 S-GMA vía polimerización RAFT se observa una K_p de 150 veces mayor que la que se obtiene en la polimerización NMP.

Tabla 4.12.- Comparación de K_p en un barrido de composición

Copolímero S-GMA	$K_p \text{ min}^{-1}$	
	NMP	RAFT
90-10	0.0003	--
85-15	0.0001	0.015
70-30	0.0001	0.0223
75-25	0.0001	--
60-40	0.0001	0.032
40-60	0.00004	--
30-70	0.00002	0.0428
15-85	0.00001	0.0804

Una vez obtenidos los materiales se caracterizaron por medio de RMN para conocer la cantidad de GMA presente en cada una de las composiciones del sistema. A continuación se muestran el espectro obtenido del material caracterizados.

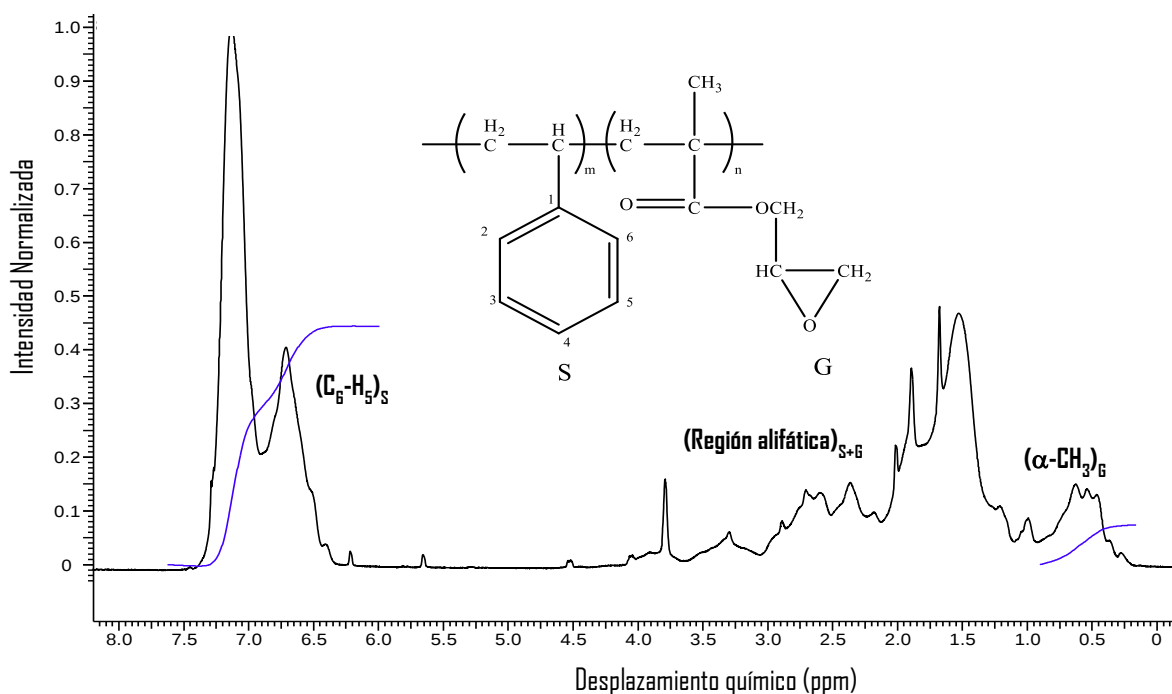


Figura 4.22 ^1H RMN del copolímero vía RAFT

En la Figura 4.22 se observan las señales del copolímero obtenido que en este caso son las señales del estireno y del metacrilato de glicidilo.

También se caracterizaron los copolímeros obtenidos por medio de espectroscopia de infrarrojo. Como ya se mencionó anteriormente las señales del copolímero, solo se mencionan las señales características del estireno en 690 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} para el metacrilato (Figura 4.23).

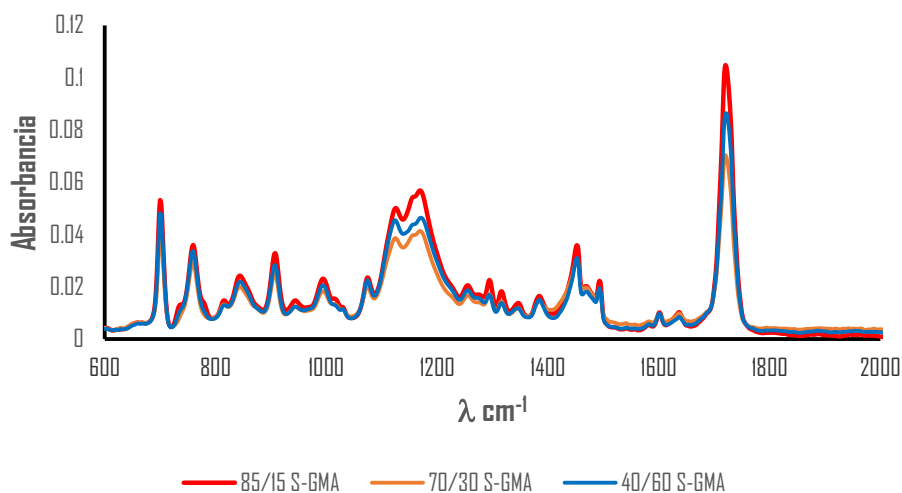


Figura 4.23 Espectro de Infrarrojo

4.2.2.-Copolimerización en reactor de alta presión

Se llevó a cabo una serie de reacciones en el Reactor Parr, variando la composición de metacrilato y estireno, pero usando una composición máxima de 70% de metacrilato y 30% como mínima, esto debido a dos razones, una por la desviación observada en el control a composiciones superiores a 70% y otra porque en la literatura se reporta valores de 30% como adecuados para los extendedores de cadena. Se realizaron una serie de experimentos manteniendo constante la relación agente de transferencia / iniciador (4:1).

Tabla 4.13.- Serie de experimentos

Copolímero	Composición				Iniciador	Relación molar		
Composición	S _{mol}	F _{SWT%}	GMA _{mol}	FGMA WT%			PM	Temperatura
70/30	4.0438	0.6308	1.4443	0.3692	T22	674:241:4:1	50,000	106 °C
70/30	3.0163	0.5234	2.0110	0.4766	T22	603:402:4:1	20,000	106 °C
70/30	4.0602	0.4227	4.0601	0.5773	AIBN	1299:1299:8:1	40,000	85 °C
60/40	4.0602	0.4227	4.0601	0.5773	T22	1299:1299:2:1	40,000	106 °C
70/30	16.8462	0.6308	6.0194	0.3692	T22	1078:385:4:1	40,000	106 °C
60/40	12.5600	0.5234	8.3700	0.4766	AIBN	508:339:2.5:1	40,000	85 °C

4.2.2.1.-Comparación del tipo de iniciador y composición.

4.2.2.2.-Análisis cinético

A través de esta grafica (Figura 4.24) se concluye que a mayor cantidad de metacrilato la reacción ocurrirá más rápido pero esto no quiere decir que tendrá mejor peso molecular, debido a que la reacción ocurre muy rápido hay cadenas que quedan chicas mientras otras mueren y ya no permiten un crecimiento, se observa en la gráfica que la composición 60-40 S-GMA ocurre de manera más rápida y requiere menor tiempo de reacción, mientras que la composición 70-30 S-GMA es la más lenta con menores conversiones.

En el caso de la cinética de reacción la composición 70-30 S-GMA con un peso teórico de 20,000 g/mol es la reacción que ocurre más rápido junto con la composición 60-40 SGMA g/mol con un peso teórico de 40,000 mientras que las otras ocurren más lentas, con esto se comprueba que existe una influencia tanto del peso molecular como de la cantidad de metacrilato presente en la composición (Figura 4.25).

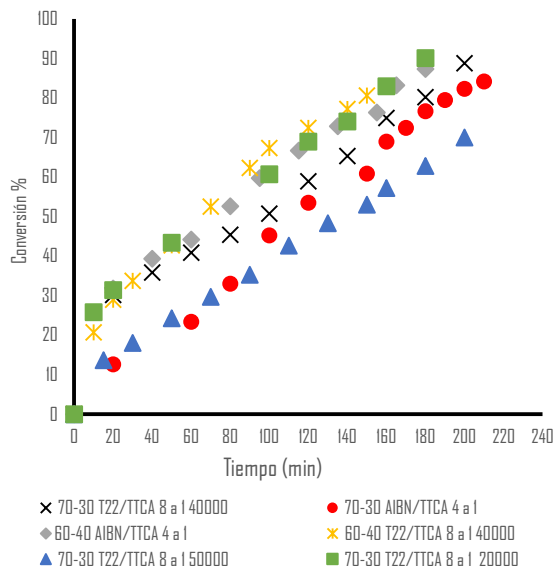


Figura 4.24 Conversión vs tiempo

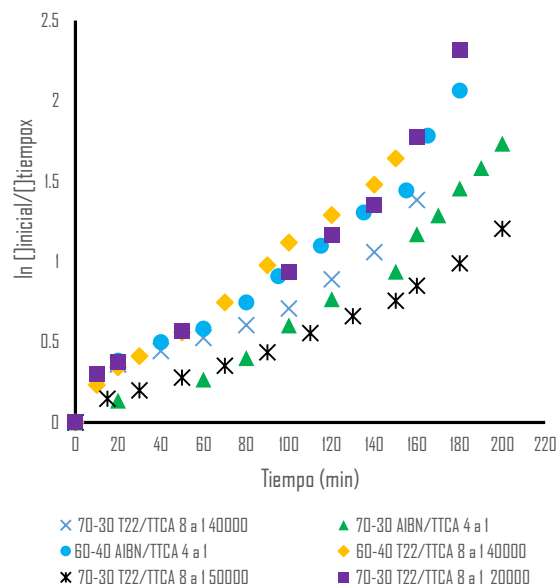


Figura 4.25 Cinética de reacción

Se llevó a cabo el cálculo de las RP 's para poder comparar los sistemas de reacción el cual nos permite conocer la velocidad de reacción y así poder elegir la más conveniente, se realizó las RP 's a partir de las composiciones siguientes (Tabla 4.14) se observó un claro comportamiento respecto a la composición de metacrilato presente en la reacción, conforme aumenta la cantidad de metacrilato la velocidad de reacción aumenta como lo muestra la composición 70T4 con una RP de 4.21×10^5 L/mol*s, comparándola a una composición con más contenido de metacrilato como 60T4 con una RP de 4.12×10^5 L/mol*s, comparándola con las RP 's obtenidas en el capítulo anterior mediante una polimerización vía NMP donde la RP que se encuentran en un orden de 1.417×10^6 - 7.16×10^8 L/mol*s, esto se debe a que hay una inhibición presente en la reacción entre el metacrilato y el controlador utilizado que en este caso fue una alcoxiamina, lo que no ocurre en la polimerización vía RAFT al contrario mientras más metacrilato existe en la reacción más veloz es.

Tabla 4.14.- RP a diferentes composiciones

Copolímero	Constantes de velocidad		
	$RP_{promedio}/1 \times 10^5$ L/mol*s	$RP/1 \times 10^5$ L/mol*s a una conversión <30	$K_p/1 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$
70T2	4.08	9.23	1.50
70T4	4.21	8.08	1.32
70T4	2.71	4.58	0.64
60T4	4.12	8.69	1.34
70A4	1.98	4.55	0.94
60A4	4.67	5.57	1.00

70T2 se refiere a una composición 70/30 S-GMA usando T22, Mn de 20.000.
 70T4 se refiere a una composición 70/30 S-GMA usando T22, Mn de 40.000.
 70T5 se refiere a una composición 70/30 S-GMA usando T22, Mn de 50.000.
 60T4 se refiere a una composición 60/40 S-GMA usando T22, Mn de 40.000.
 70A4 se refiere a una composición 70/30 S-GMA usando AIBN, Mn de 40.000.
 60A4 se refiere a una composición 60/40 S-GMA usando AIBN, Mn de 40.000.

Para conocer los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos se realizó el análisis de cromatografía de exclusión de tamaño, los resultados obtenidos se observan (Tabla 4.15) a continuación:

Tabla 4.15.-Pesos moleculares a diferentes composiciones

Copolímero	Avance de reacción		Distribución de Peso Molecular			Peso teórico	Relación molar
	Tiempo (min)	Conversión (%)	Mn	Mw	PD	Mn Th	S-GMA-CTA-I
70T2	200	89.12	12,730	17,630	1.386	13,370	970:416:8:1
70T4	160	75.63	26,750	40,250	1.4004	26,320	2886:1366:8:1
70T8	180	77.78	35,460	49,010	1.3824	38,890	3886:1666:8:1
60T4	90	63.08	14,840	23,708	1.5973	18,930	2033:1355:8:1
70A4	200	78.19	17,960	23,433	1.382	23,460	611:262:4:1
60A4	155	73.27	17,560	25,561	1.4814	21,980	580:339:4:1

En la tabla anterior se observa el comportamiento de la conversión respecto al peso molecular, a mayor conversión el peso molecular va en incremento, ya que se van recorriendo los tiempos de elución del copolímero. Se grafican los pesos moleculares obtenidos respecto a las conversiones, se observan un comportamiento lineal del peso molecular con respecto a la conversión, esto nos indica que la polimerización es controlada ("viviente"). En la gráfica se observa que a diferentes composiciones de S-GMA presentan un comportamiento lineal, con lo cual se puede ver, que tienen un carácter viviente, el cual nos permitió realizar el crecimiento del bloque que se describirá después.

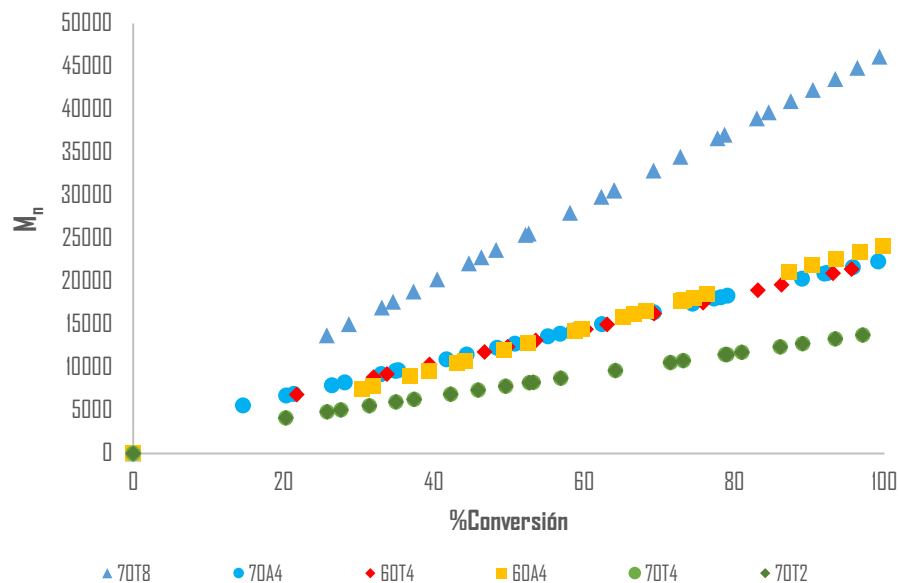


Figura 4.26 Gráfica M_n vs conversión.

Posteriormente se analizaron las muestras por medio de espectroscopia de infrarrojo, como ya se mencionaron antes las señales del copolímero obtenido, a continuación solo se señalaron las señales más características de los monómeros que forman parte de la estructura del copolímero, que son en 697 cm^{-1} para el estireno y 1720 cm^{-1} para metacrilato.

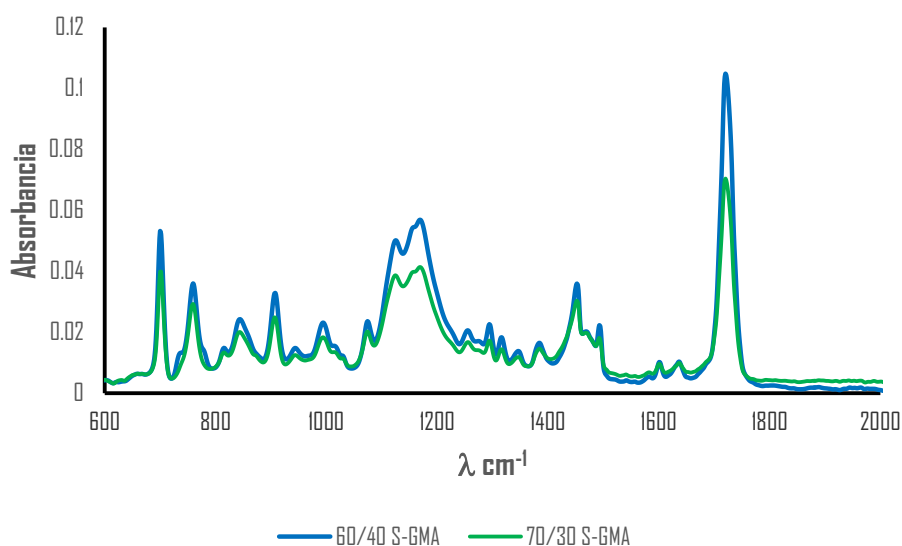


Figura 4.27 Espectro de Infrarrojo

4.2.3.-Crecimiento de copolímero de S-GMA en el reactor parr

Una vez obtenidos los materiales, se realizó la síntesis del segundo bloque, en el reactor parr, utilizando para el crecimiento de bloque un monómero de acrilato debido a que los materiales de este tipo presentan propiedades elásticas, las composiciones se muestran en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16.-Crecimiento de bloque con acrilato

*B2 Crecimiento						
Composición	Polímero Blg	AcBu_{mol}	AcEt_{mol}	S_{mol}	F_{AcBu} WT%	Xileno_{mol}
80/20	200	6.25			0.3692	2.8256
80/20	100	3.125			0.4766	1.4128
80/20	100		4		0.4766	1.4128
60/40	300			1.92		
60/40	300			1.60		
						PM_{Teórico}
						100,000
						100,000
						100,000
						50,000
						50,000

*B2 refiere al crecimiento del copolímero de S-GMA, temperatura 106 °C

Se llevó a cabo la síntesis del crecimiento del bloque del copolímero partiendo de los materiales obtenidos a continuación se muestra el mecanismo de reacción completo partiendo desde la síntesis del primer bloque hasta su crecimiento (Figura 4.28 y 4.29).

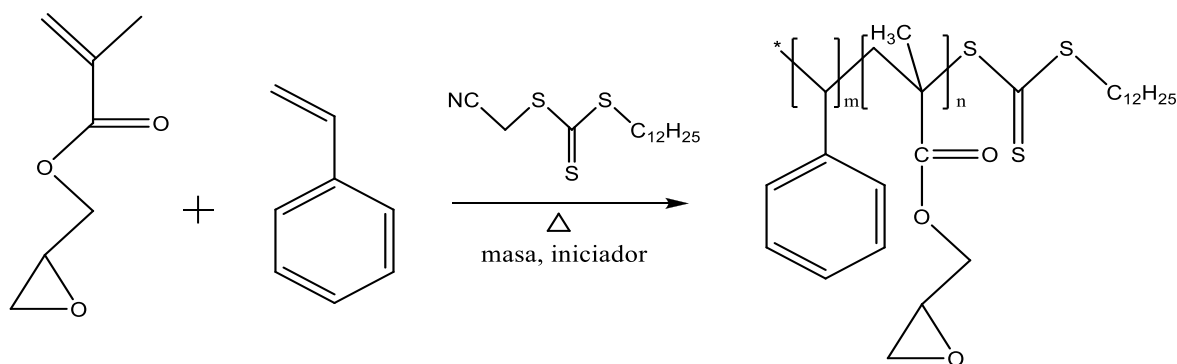


Figura 4.28 Síntesis del copolímero al azar del estireno-metacrilato de glicidilo vía RATF

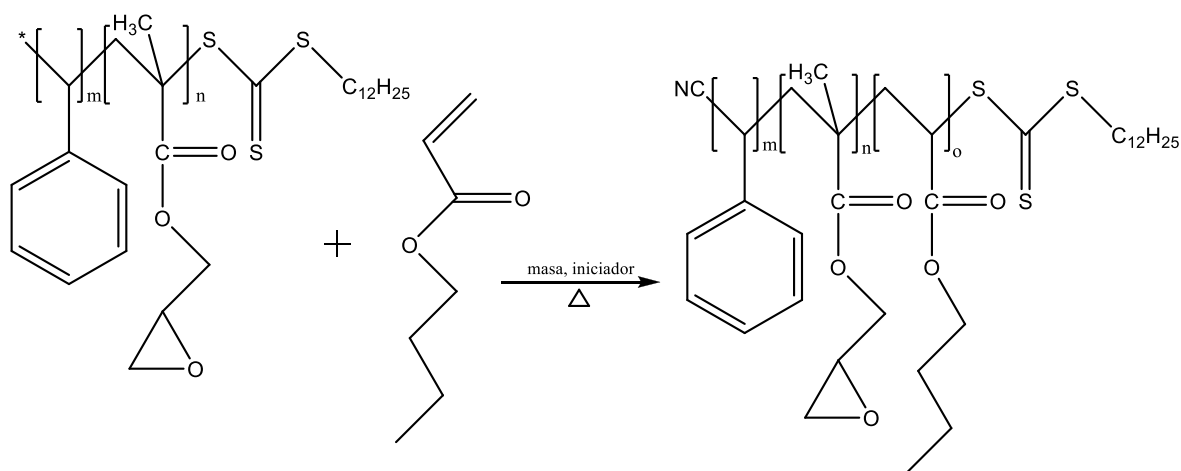


Figura 4.29 Extensión de cadena del macroagente SGMA con Acrilato de Butilo

En esta serie de experimentos para el crecimiento del copolímero se utilizaron diferentes monómeros para su extensión del macroagente, que fueron: acrilato de butilo, acrilato de butilo y estireno.

Una vez realizada la extensión se observó un cambio de coloración del material debido a las características que presenta el monómero de Acrilato de Butilo, se parte de un copolímero color amarillo para obtener uno de color blanco (Figura 4.30). En la primera imagen se observa el copolímero de S-GMA seco obtenido en la primera etapa para posteriormente disolverla con acrilato de butilo llegando a una coloración blanca tal y como se observa en la imagen 4.30 b) donde la reacción ya se llevó a cabo, para finalizar se obtiene el polímero de color blanco, el cual se depositó en una charola de teflón tal y como lo muestra la tercer imagen de abajo, para observar el crecimiento de la reacción del copolímero de S-GMA con el monómero de acrilato de butilo se llevó a cabo un análisis cinético con el fin de observar si el control de la reacción.

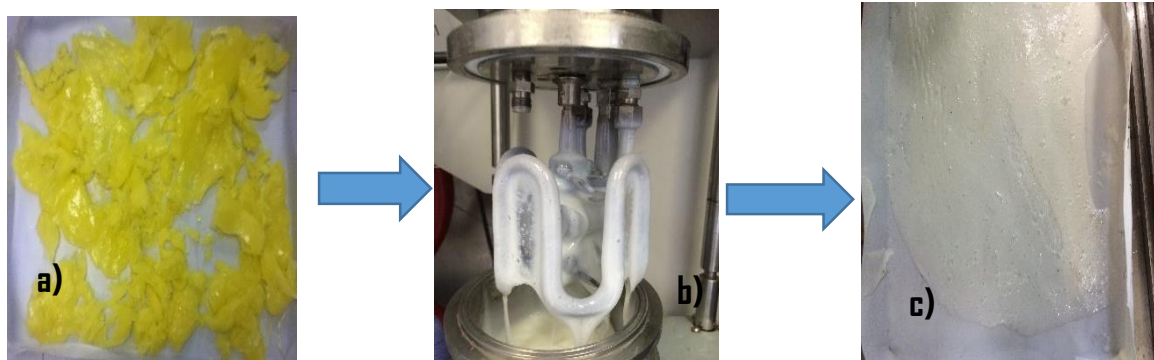


Figura 4.30 Crecimiento de bloque con acrilato de butilo

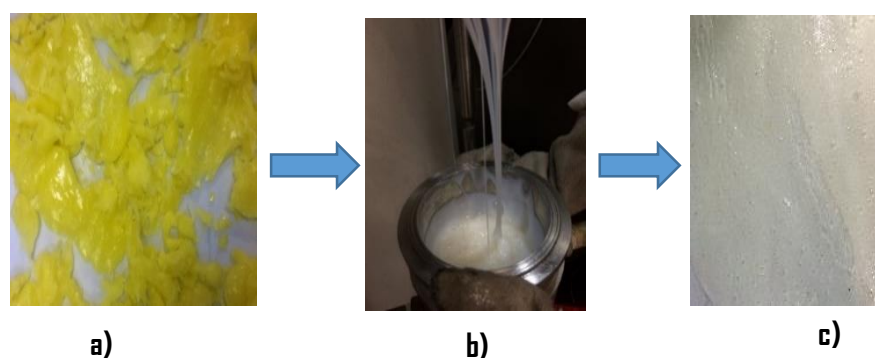


Figura 4.31 Crecimiento del bloque con acrilato de etilo

4.2.3.1.-Análisis cinético de crecimiento del copolímero S-GMA

La reacción ocurrió de forma satisfactoria, obteniendo conversiones mayores al 50 % en un tiempo de 2 horas, no se observó descontrol en la reacción al utilizar alguno de los tres monómeros (acrilato de butilo, acrilato de etilo y estireno) que se emplearon para el crecimiento del bloque. Se observa un crecimiento lineal respecto a un determinado tiempo (Figura 4.32), lo que nos indica que la extensión de cadena del macroagente se realizó de manera exitosa, mostrando aún funcionalidad.

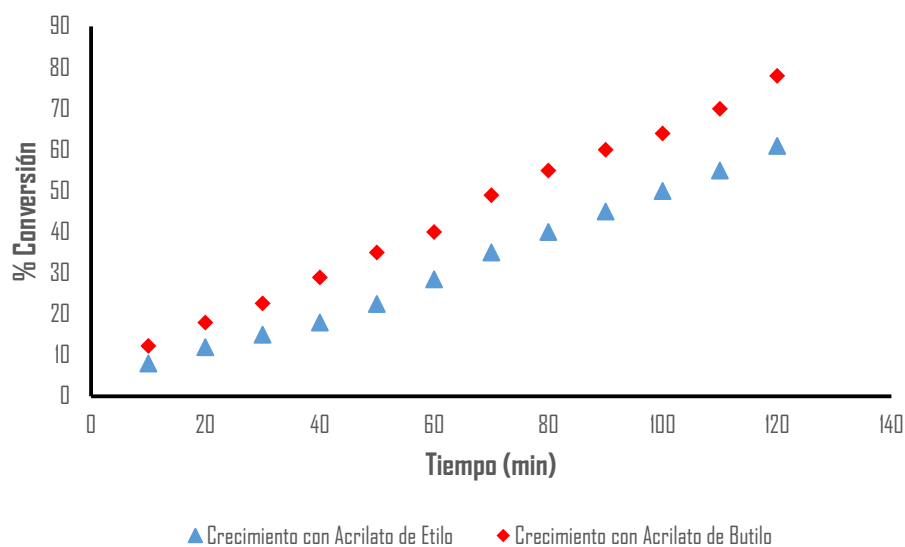


Figura 4.32 Crecimiento del bloque 2

Una vez que se obtiene el polímero se pone a secar, así como se coagula una muestra para su análisis de peso molecular por medio de cromatografía de exclusión de tamaño los resultados obtenidos se observan en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17.-Crecimiento del bloque

BI	Crecimiento	AcBu	EtBu	S	Mn inicial	PD	Mn final	PD
70/30	80/20	X			49,070	1.9241	70,152	2.4045
70/30	80/20		X		45,597	1.2922	101,864	1.4424
70/30	60/40			X	24176	1.3884	31,814	1.4124
70/30	60/40			X	22173	1.3801	28,336	1.3706

Los resultados obtenidos fueron buenos, observando aumento del peso molecular de todos los copolímeros extendidos, en el copolímero donde se utiliza monómero de acrilato de etilo, se parte de un peso molecular de 45,597 g/mol con una polidispersidad de 1.2922 llegando a un peso de 101,864 g/mol con una polidispersidad de 1.4424, obteniendo así un crecimiento bueno en el bloque, se observa que la polidispersidad se abrió un poco, manteniéndose debajo de 2 lo que es característico de una polimerización controlada. Se observó que la muestra eluye a tiempos más cortos lo que es característico para un peso > 100,000 g/mol

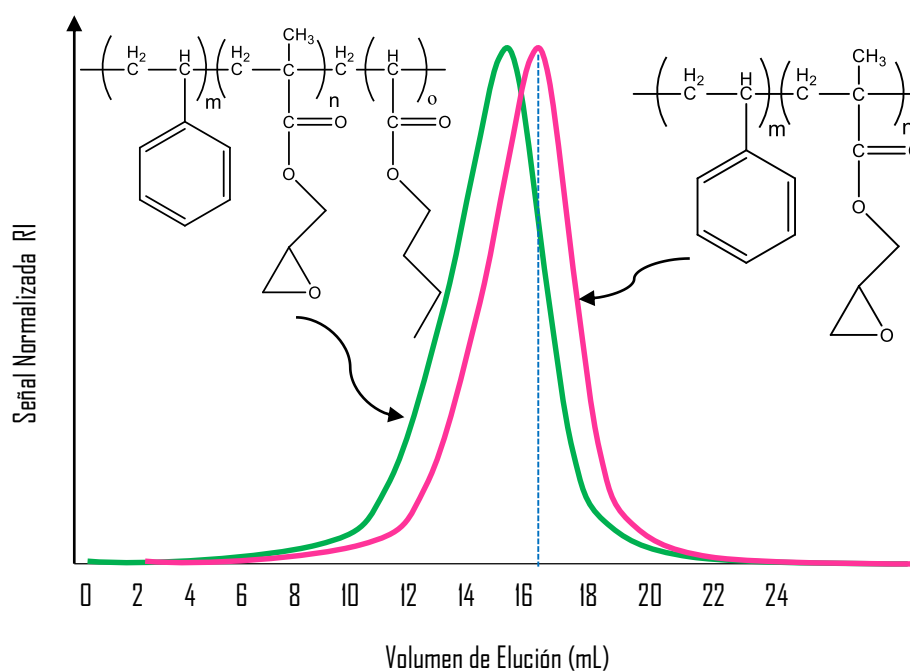


Figura 4.33 Crecimiento de bloque con Acrilato de Butilo

Posteriormente se realizó un cálculo de la cantidad de grupos epóxidos en los copolímeros obtenidos por medio de una valoración química, los resultados obtenidos se graficaron (Figura 4.34) la que presenta mayor contenido de metacrilato por medio de esta técnica es la composición 50-50 S-GMA llevando una tendencia a la composición de los copolímeros de S-GMA con respecto al monómero de metacrilato.

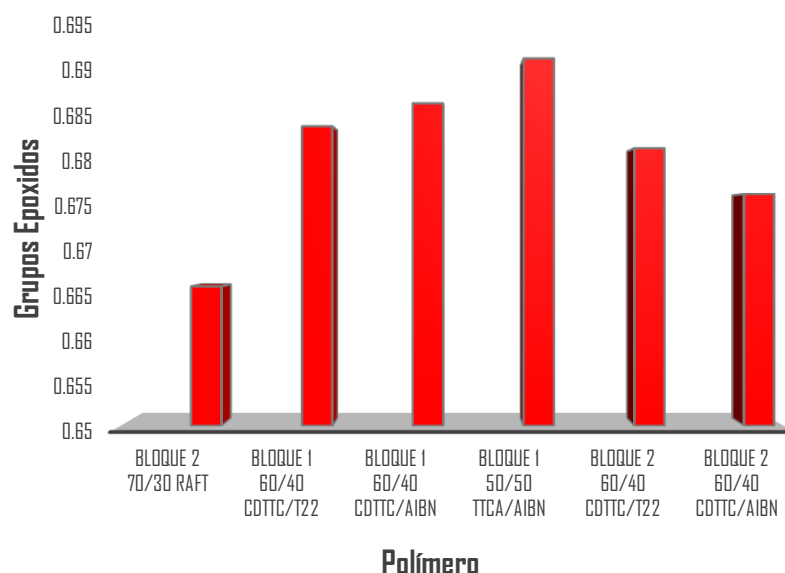


Figura 4.34 Grupos funcionales epóxidos en los polímeros

4.2.4.-Escalamiento de EP-RAFT a PPC

Una vez obtenida la mejor composición de 70/30 S-GMA en el laboratorio, se realizó un escalamiento del EP a PPC en un proceso continuo de manera exitosa, que permitió obtener el polímero peletizado, teniendo un buen control respecto a la temperaturas y al tiempo de reacción, bajo las mismas condiciones que se mencionaron en el proceso de polimerización mediante NMP a lo que refiere el escalamiento a planta piloto el material que se obtuvo se observa en la siguiente figura.



Figura 4.35 EP peletizado en planta piloto

Se tuvieron altas conversiones en el material con un color amarillo tenue, arrojando valores de conversión > 80, los materiales de esta técnica se identificaron como EP-RAFT-PPC del proceso continuo.

El material que se eligió para ser evaluado como extendedores de cadena, fue el siguiente:

Tabla 4.18.-Copolímeros obtenido vía RAFT

Copolímero	Proceso
EP-RAFT-PPC	Proc. Continuo

EP-RAFT-PPC es el copolímero obtenido vía RAFT en un proceso continuo en planta piloto.

4.3.-Determinación de la reactividad

En los sistemas de polimerización es muy importante conocer la reactividad del sistema ya que esto sirve para conocer las características de los productos finales además de ser indispensables para el escalamiento y dimensionamiento correcto de los equipos, por lo tanto se realizó el cálculo de la reactividad del sistemas de reacción, usando tres métodos lineales; los métodos de Kelen-Tudos para baja y alta conversión y el método de Fineman-Ross.

Tabla 4.19.-Alimentación y composición

Alimentación de monómeros		Composición del copolímero	
f1	f2	F1	F2
0.10	0.90	0.16	0.84
0.15	0.85	0.21	0.79
0.30	0.70	0.37	0.63
0.40	0.60	0.48	0.52
0.70	0.30	0.66	0.34
0.80	0.20	0.73	0.27

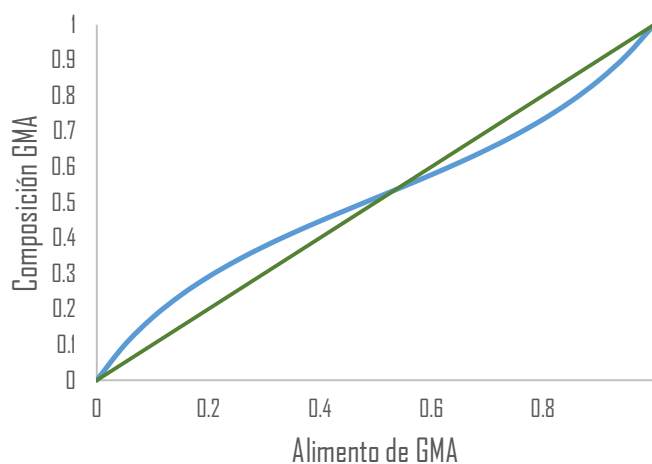


Figura 4.36 Composición de GMA

Los valores de reactividad son similares lo que indica la linealidad del sistema, los valores obtenidos son similares a los reportados en la literatura para sistemas por radicales libres (0.67 y 0.4 para metacrilato y estireno respectivamente), tal y como se muestra en la Tabla 4.20.

Tabla 4.20.- Comparación de reactividad por diferentes métodos

Método	Constante de reactividad		
	α	R1	R2
Kelen-Tudos	0.619324	0.57774	0.495471
Kelen-Tudos extendido	0.606941	0.538202	0.452395
Kelen-Tudos Fineman-Ross	0.619324	0.511857	0.438138

Una vez que se lograron obtener los copolímeros se procedió a realizar su evaluación en PET reciclado, como a continuación se describe

4.4.-Proceso de extrusión

El procesamiento del PET se llevó a cabo en un extrusor de doble husillo, se evaluaron los copolímeros comerciales, los obtenidos en el laboratorio y los del escalamiento a nivel planta piloto, en proceso batch y continuo, para recuperar las propiedades termomecánicas del PET reciclado. En la siguiente Tabla 4.21 se presenta las características de estos.

Tabla 4.21.-EP's utilizados para la evaluación del extendedores de cadena en PETr

Copolímero Epóxido	Método de Síntesis	Proceso	PM	Productor
EP-NMP-PPC	NMP	Proc. Continuo	46,000	Resirene
EP-RAFT-PPC	RAFT	Proc. Continuo	44,500	Resirene

EP-NMP-PPC se refiere al copolímero de S-GMA obtenido por un proceso continuo en planta piloto.
EP-RAFT-PPC es el copolímero obtenido vía RAFT en un proceso continuo en planta piloto.

A continuación se muestra en la Tabla 4.22 la serie de experimentos a realizar para la evaluación del extendedor de cadena en el PET reciclado libre de impurezas. Para ello se realizó una relación del EP con el PET reciclado, se muestran diferentes porcentajes del EP para evaluar. Los porcentajes utilizados son menores del 6%, debido a que a un mayor porcentaje de EP el material presenta dificultades en su procesamiento, provocando entrecruzamiento del material, el extrusor se amarro impidiendo llevar a cabo su evaluación.

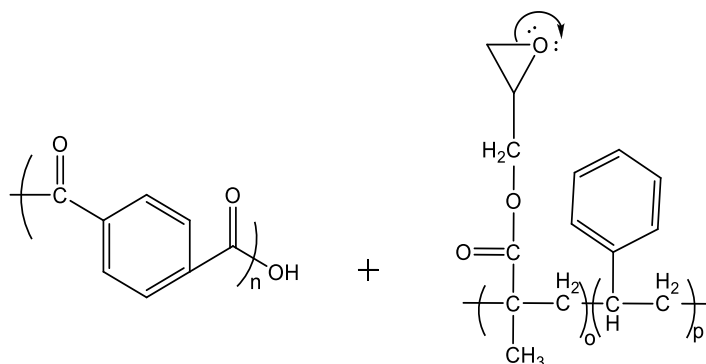
Tabla 4.22.- Evaluación de extendedores de cadena en PETr-mezclado

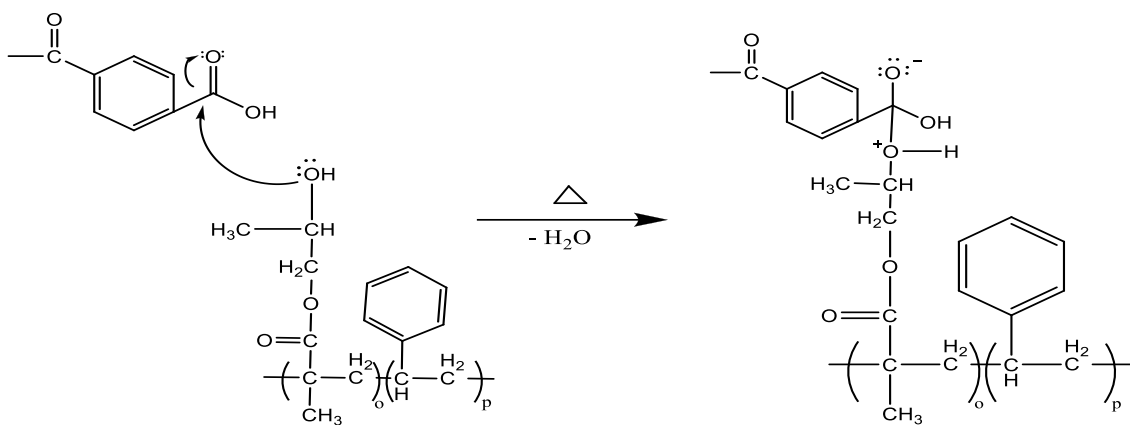
Experimento	Muestra	Relación Extendedor					
		1.5%	2%	2.5%	3%	3.5%	4%
1	EP-NMP-C	X					
2	EP-NMP-C		X				
3	EP-NMP-C			x			
4	EP-NMP-C				x		
5	EP-NMP-C					x	
6	EP-NMP-C						x
7	EP-RAFT-C	x					
8	EP-RAFT-C		x				
9	EP-RAFT-C			x			
10	EP-RAFT-C				x		
11	EP-RAFT-C					x	
12	EP-RAFT-C						x

*x se refiere al porcentaje de extendedor agregado al PET reciclado.

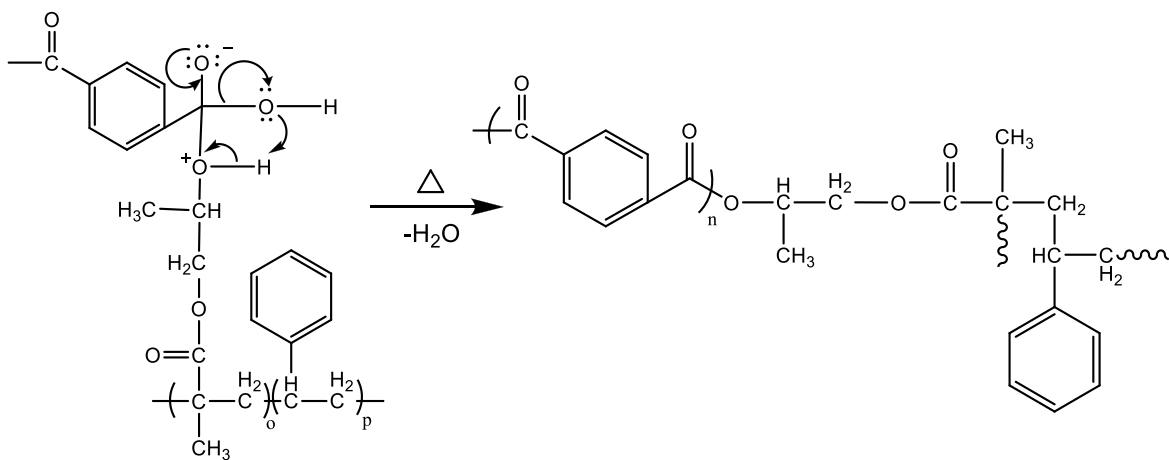
4.4.1.-Evaluación de extendedores de cadena sintetizados en planta piloto por NMP y RAFT usando un proceso continuo.

La Figura 4.37 muestra un mecanismo de reacción propuesto para la extensión de cadena del PETr con el EP que contiene los grupos funcionalizados.

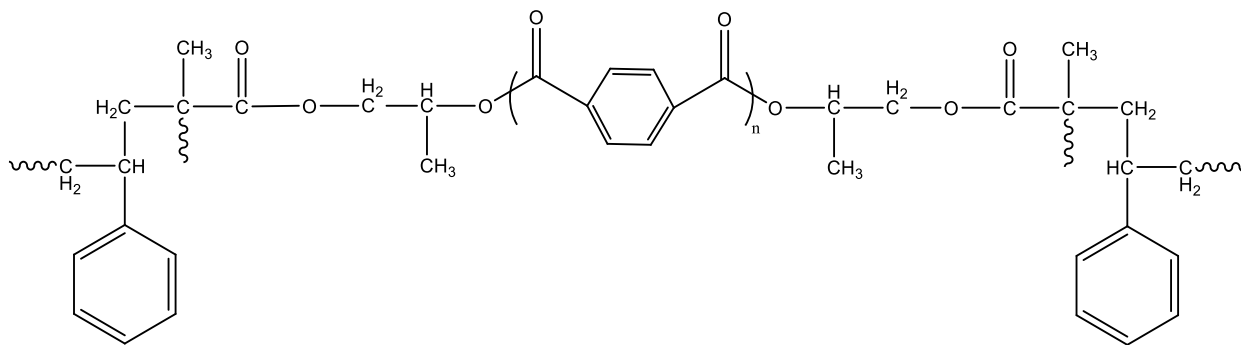




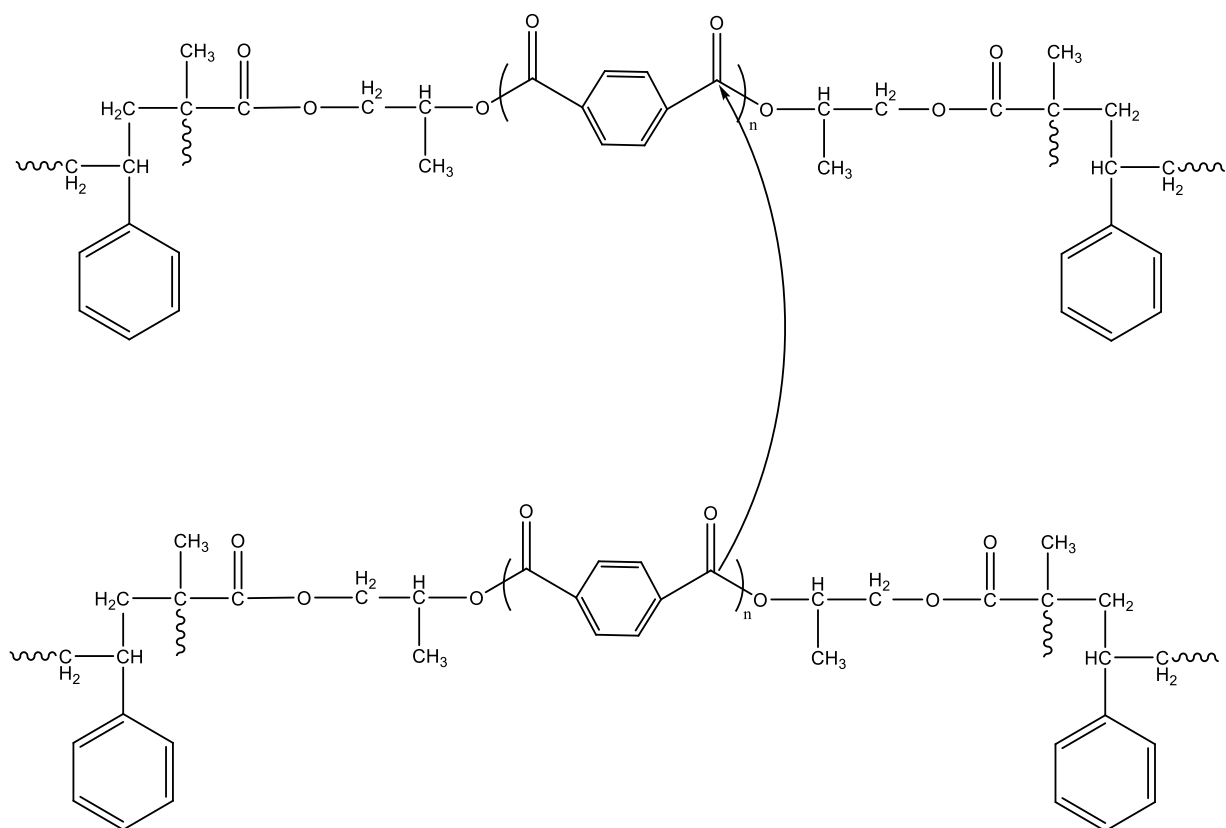
Ataque nucleofílico del epóxido del EP al grupo carboxílico



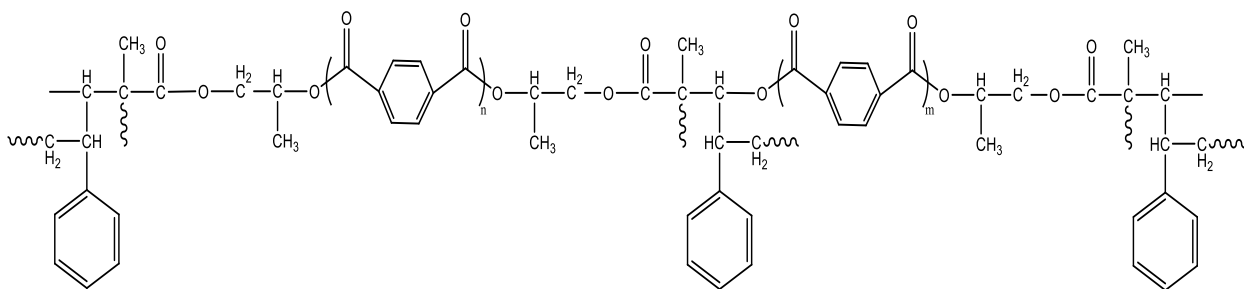
Eliminación de agua, formación de un nuevo éster



Formación del producto intermediario: bis (2-metilmetacrilato de glicidilo)-tereftalato



Nuevo ataque nucleofílico, esta vez por parte del hidróxido del bis (2-metilmetacrilato de glicídilo)-tereftalato



Formación del enlace éster

Figura 4.37 Mecanismo de Reacción de polimerización del PETr con EP (extendedor)

A continuación se presenta la evaluación de los copolímeros funcionalizados sintetizados en planta piloto en un proceso continuo, mediante RAFT y NPM (EP-NMP-C y EP-RAFT-C), en la extensión de PET reciclado libre de impurezas.

Las condiciones de extrusión fueron las siguientes:

Tabla 4.23.-Condiciones de operación para extrusión del PETr-L

Temperatura /°C	Zonas de Calentamiento del extrusor						Temperatura Melt
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅	Z ₆	
Proceso	253	272	275	277	279	285	-
Operación	250	265	270	275	280	285	236

*Condiciones de operación del extrusor: Amperaje 53, Dosificación del material 16 g/min, velocidad del husillo 300 rpm, velocidad cortadora 703 rpm, temperatura de tina de enfriamiento 20 °C

Debe mencionarse que cuando se procesa el PET se puede generar acetaldehído por la degradación térmica de las moléculas de PET durante su fusión, lo que puede impedir la extensión de cadena. Esto también tiene una relación directa con la historia térmica del polímero, aunque la cantidad de agua presente no influye en la generación de acetaldehído, si ocasiona que se lleven a cabo reacciones de hidrólisis que también impiden la extensión de cadena, por lo tanto es importante no rebasar temperaturas mayores de 290°C y mantener la humedad menor a 0.05 %.

En los resultados obtenidos de las muestras con los EP NMP y RAFT continuo se observaron muy buenos resultados, el índice de fluidez va disminuyendo conforme se va aumentando el % de EP en la muestra de manera homogénea , partiendo de una muestra de NMP-C 1.5 % con un valor de 84.7 g/10 min hasta llegar a un valor de 34 g/10 min de la muestra NMP-C 4 % siendo que el PETrC tiene un valor de 100 g/10 min, mientras que en el caso de la muestra de EP-RAFT-C 1.5 % con un valor 89.7 g/10 min hasta llegar a un valor de 40.7 g/10 min de la muestra EP-RAFT-C 4 %, como se observan en la siguiente tabla:

Tabla 4.24.-Índice de Fluidez a diferentes % de EP-NMP-C/EP-RAFT-C a 275°C/3.16 Kg

PETreciclado-extendedor	Porcentaje	FMI EP NMP
PET r C	0	100
EP-NMP-C	1.5	84.7
EP-NMP-C	2	78.4
EP-NMP-C	2.5	54.6
EP-NMP-C	3	47.9
EP-NMP-C	3.5	44.6
EP-NMP-C	4	34
EP-RAFT-C	1.5	89.7
EP-RAFT-C	2	84.7
EP-RAFT-C	2.5	59.8
EP-RAFT-C	3	52.7

EP-RAFT-C	3.5	46.1
EP-RAFT-C	4	40.7

En la Tabla 4.24 se evidencia el comportamiento de los EP-NMP-C y EP-RAFT-C como extendedor de cadena del PETr-L, el material que presenta mejores resultados es el EP-NMP-C, ya que al utilizar este se necesita menos cantidad respecto al material sintetizado vía RAFT aunque la diferencia no es considerable, ya que solo se observa una diferencia del 1 %, como lo corrobora la Figura 4.38.

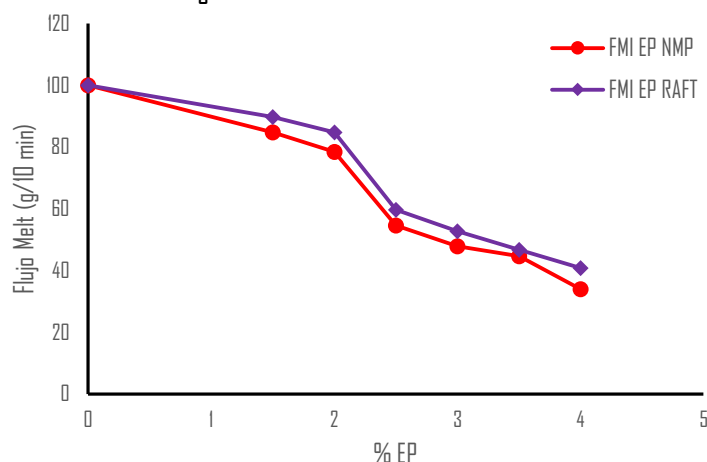


Figura 4.38 Índice de fluidez de materiales EP de PPC

Posteriormente se realizó la prueba de viscosidad intrínseca la cual es una medida indirecta del peso molecular. Es decir, del tamaño promedio de moléculas que definen al polímero, la Viscosidad Intrínseca del PET de uso general es de 0.8 ± 0.02 dL/g que corresponde aproximadamente a 125 unidades repetidas por molécula y un peso aproximado de 24,000 g/mol. Cualquier disminución en la viscosidad del polímero en su paso de granulado a preforma, significará una reducción del peso molecular.

Bajo condiciones controladas de secado y moldeo, la pérdida de viscosidad no deberá ser mayor de 0.03 dL/g. Cualquier pérdida superior a este nivel trae como consecuencia un detrimento en la transparencia de la preforma debido a un incremento en la velocidad de cristalización, acarreando la pérdida de las propiedades mecánicas del envase, particularmente la resistencia al impacto y la carga vertical aplicada sobre la tapa. La pérdida de la viscosidad se debe básicamente a una degradación hidrolítica ocurrida durante el estado de fusión que es donde el agua a niveles superiores de 40 ppm tiene una acción destructiva del polímero.

Una segunda causa de la caída de V.I. es la degradación térmica durante la fusión del polímero para inyectarlo. De ahí que se debe emplear un perfil de temperaturas de modelo y velocidades de corte lo más suave posible que permitan la obtención de preformas claras, transparentes y libres de distorsión. Se observó que la viscosidad intrínseca aumenta considerablemente tras el uso del extendedor. Los resultados obtenidos de viscosidad fueron adecuados partiendo de un PETrL de viscosidad de 0.531 dL/g hasta llegar a un valor de 0.755 gL/g para el material extendido con EP-RAFT-C 4% y de 0.726 para EP-NMP-C 2.5% (Tabla 4.25).

Tabla 4.25.-Barrido de IV de los materiales obtenidos

Muestra	tiempo (s)	η_r	η_{inh}	$[\eta]$
EP-RAFT-C 1.5%	98.2	1.36	1.283	0.636
EP-RAFT-C 2%	99.2	1.374	1.327	0.658
EP-RAFT-C 2.5%	100.6	1.393	1.388	0.689
EP-RAFT-C 3%	100.8	1.396	1.397	0.693
EP-RAFT-C 3.5%	101.4	1.404	1.423	0.706
EP-RAFT-C 4%	102.6	1.421	1.475	0.732
EP-NMP-C 1.5%	99.2	1.347	1.24	0.755
EP-NMP-C 2%	102	1.385	1.361	0.675
EP-NMP-C 2.5%	104.4	1.417	1.464	0.726
PET virgen	101.59	1.413	2.803	0.719
PETr L	95.4	1.295	1.071	0.531

En algunos materiales se observó gelación, como se muestra en la Figura 4.38, la gelación se presenta cuando el material no logra disolverse en la solución presentando grumos o restos del material presente en dicha solución.

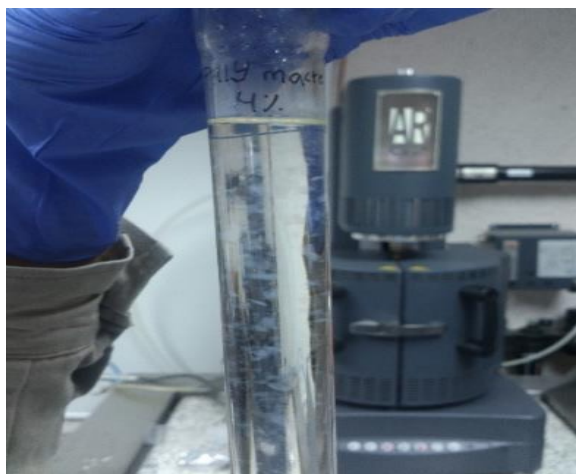


Figura 4.39 Gelación del material en una muestra de NMP

Una vez que se obtuvo los materiales extruidos se inyectaron los materiales para realizar pruebas mecánicas de

Durante el proceso de inyección se variaron las condiciones de enfriamiento a fin de modificar la cristalinidad del material. Se observó que algunas eran transparentes y otras opacas. La transparencia de la probeta está relacionada directamente con el grado de cristalinidad del polímero (el PET es transparente cuando tiene una estructura molecular amorfa y será opaco cuando esté cristalizado). Cuando el PET se encuentra a una temperatura entre los 85°C y los 250°C, las moléculas tienden a alinearse para formar una estructura cristalina. La velocidad de cristalización es muy lenta en ambos extremos de este rango y es más rápida en el centro, o sea entre 140°C y 180°C.

La temperatura de la masa durante el moldeo por inyección tiene un efecto significativo en la transparencia de la probeta. Mientras más elevada sea la temperatura se tendrá una mayor cantidad de cristalitas fundidos. Sin embargo, no se puede elevar la temperatura en forma indiscriminada ya que se corre el riesgo de generar una cantidad indeseable de acetaldehído. Algo similar ocurre con la viscosidad intrínseca, ya que entre mayor sea el peso molecular del polímero existe una menor tendencia a la cristalización pero debido a que se requiere una mayor temperatura de fusión se ve incrementada la generación de acetaldehído.



Figura 4.44l Serie de muestras inyectadas

4.4.2.1.-Efecto de la extensión de cadena sobre la cristalinidad y fusión del PET reciclado limpio.

Se realizó un estudio de cristalización y fusión en el PETr-M y en el PETr- L para observar el efecto de la extensión de cadena en el PET reciclado, el cual consistió en la determinación de las transiciones térmicas T_g . Las temperaturas de fusión y cristalización de los PET's y PET's extendidos fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los análisis se realizan en un calorímetro DSC Q100 TA Instruments, sobre muestras de 10-15 mg comprimidas en celdas herméticas para DSC. El análisis consistió en un método de heat-cool-heat consistente en realizar una rampa de 10 °C/min a 280 °C manteniendo una isoterma durante dos minutos y en seguida una rápida rampa de 165°C/min a 192 °C, seguido de una isoterma de 90 min y finalmente una rampa de 10 °C/min a 280 °C.

El equipo fue calibrado con un estándar de indio ($T_m^0 = 156.6$ °C y $\Delta H_f^0 = 28.5$ J/g). A lo largo del análisis se mantuvo una atmósfera de nitrógeno para evitar la degradación de las muestras, a continuación se muestra la tabla de experimentos a realizar:

Tabla 4.26.-Serie de experimentos de cristalización y fusión

EP	Relación	Tipo de PET
RAFT	3%	PETr-L
RAFT	4%	PETr-L
RAFT	6%	PETr-L
NMP	3%	PETr-L
NMP	3%	PETr-L
NMP	4%	PETr-L
BC	0%	PETr-L

A continuación se muestra en la Tabla 6.13, los resultados obtenidos en el efecto de la cristalización y fusión de los dos tipos de PET reciclado con el extendedor.

Tabla 4.27.- Efecto de la cristalización y fusión del extendedor de cadena en PET reciclado

Muestra	$T_{cristal}$	$\Delta H_{cristalización}$	$T_{onset\ cris}$	T_g	$\Delta H_{fusión}$	$T_{fusión\ 1}$	$T_{fusión\ 2}$
RAFT 3% PETL	196.92	40.97	157.29	83.77	39.58	240.41	250.52
RAFT 4% PETL	192.9	39.25	142.91	82.66	33.23	238.54	248.74
RAFT 6% PETL	195.46	44.92	144.24	82.67	33.4	238.34	248.34
NMP 2.5% PETL	193.73	53.72	132.25	83.32	35.91	237.75	249.77
NMP 3% PETL	193.54	51.19	150.1	82.91	34.72	236.48	249.71
NMP 3.5% PETL	192.4	41.88	146.64	83.59	31.24	235.28	249.69
BL	200.4	54.81	143.44	84.35	45.55	239.1	250.06

(*) Todas las temperaturas están reportadas en °C.
PETL es el PET limpio, libre de impurezas.

Se observó una disminución en la cristalización cuando al PET reciclado se le agrega el extendedor, esto no quiere decir que afecte sus propiedades mecánicas pero si su apariencia. Se observa en los cromatogramas (Figuras 4.42 y 4.43) el proceso de cristalización para los dos tipos de PET reciclado utilizado.

En el caso de la cristalización para los dos tipos de PET reciclados si se ven diferencias existiendo una disminución en las temperaturas de cristalización, en la graficas presentes en las figuras se observa claramente que entre los extendedores de cadena obtenidos vía RAFT y NMP en un proceso continuo con el PETr-L las temperaturas de cristalización son diferentes presentando valores de 196.92 °C para la muestra RAFT 3% PETC mientras que para la muestra NMP 3% PETL se tiene una temperatura de cristalización de 193.54 °C siendo que ambas presentan el mismo contenido del extendedor de cadena, también se observó que a mayor cantidad de este presente en el PETr-L la cristalización disminuye.

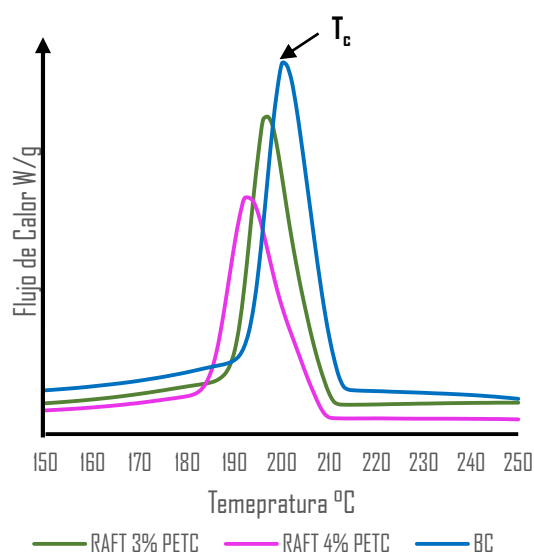


Figura 4.42 Efecto de la cristalización del PETr-L con el extendedor RAFT

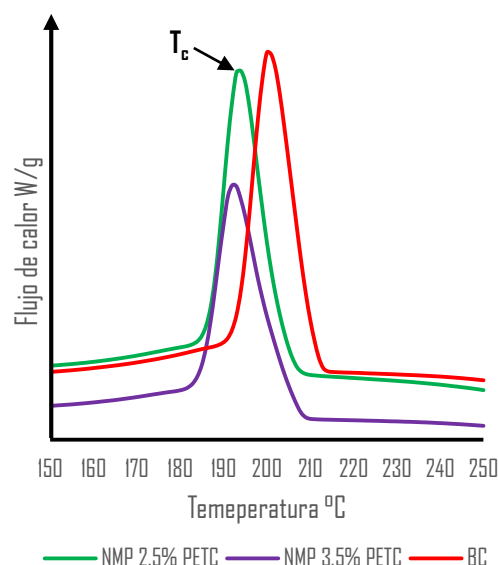


Figura 4.43 Efecto de la cristalización del PETr-L con el extendedor NMP

En las Figuras 4.44 y 4.45 se observa la fusión cuando el PET reciclado se le agrega extendedor, observando recorrimiento en los picos, así como dos temperaturas de fusión como se observa en las figuras. En el caso de la fusión para los dos tipos de PET reciclados si se observan diferencias, existiendo una disminución en las temperaturas de fusión, observando claramente las diferencias entre los extendedores de cadena obtenidos vía RAFT y NMP en un

proceso continuo con el PETr-L, las temperaturas de fusión son diferentes presentando valores de 250.52 °C para la muestra RAFT 3% PETL, corroborando lo mismo que sucede en la cristalización ya que presenta la misma tendencia.

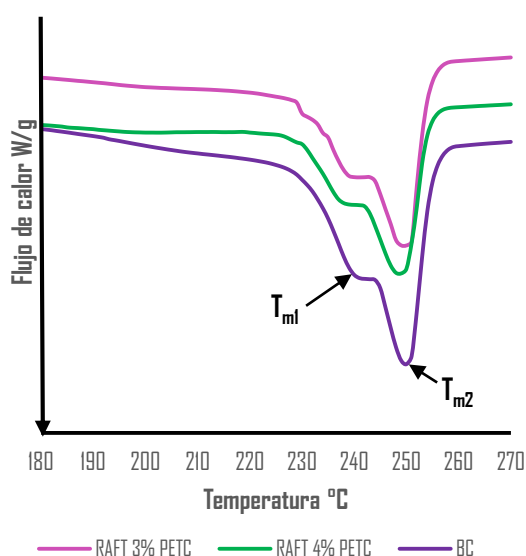


Figura 4.44 Efecto de la fusión del PETr-L con el extendedor RAFT

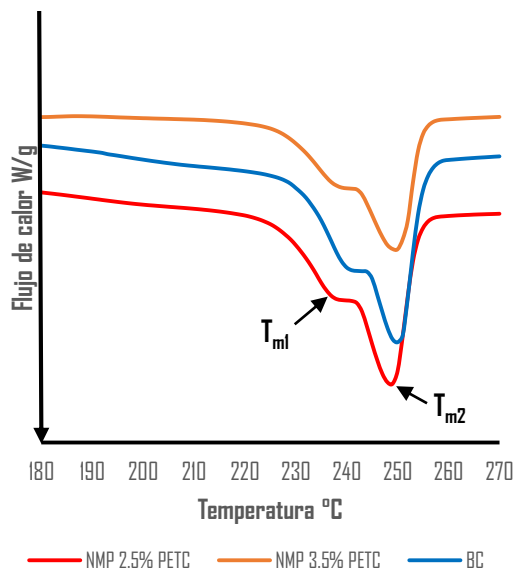


Figura 4.45 Efecto de la fusión del PETr-L con el extendedor NMP

4.4.2.2.-Análisis Mecánico

Una vez que se logró la obtención de los materiales en forma de pellets, se procedió a la realización de las pruebas mecánicas, las cuales se inyectaron obteniendo probetas que se utilizaron para realizarles pruebas mecánicas de tensión y elongación e impacto, para observar si los materiales obtenidos se fracturaban o elongaba. Para la realización de las pruebas se utilizan probetas como las que se observan en la siguiente Figura:



Figura 4.46 Probetas de PETr con extendedor

4.4.2.2.-Prueba de Tensión

La prueba consiste en posicionar una probeta en una máquina de tensión (Shimadzu) sometiéndola a un estiramiento hasta conseguir su ruptura. La probeta se alarga a lo largo de su eje principal, a velocidad constante, hasta su rotura o hasta que el esfuerzo (carga) o la deformación (alargamiento) hayan alcanzado un valor determinado previamente. En el ensayo se mide la carga soportada por la probeta y el alargamiento de ésta. Tal y como se observa en la siguiente Figura:



Figura 4.47 Elongación del PETr-L con EP

Todas las muestras de PET-r-L con EP elongaron bastante hasta 600% contrario al PET-r sin extender que tiene elongación muy bajas menor a 50%, como lo muestra la Tabla 4.28.

Tabla 4.28.-Propiedades de tensión

Nombre	M.Elastico	Fuerza de cede	Deformación de cede	Esfuerzo a la ruptura	Deformación a la ruptura	Max_Stress	Max_Strain
Unidades	lbf/in ²	lbf/in ²	%	lbf/in ²	%	lbf/in ²	%
NMP2%	334609	6280.33	2.062	6823.08	639.375	8003.21	9.54609
RAFT2%O	340904	6327.65	2.02	5510.42	555.431	8274.43	9.50335
NMP3%EN	348375	6154.17	1.92	5921.15	559.988	8113.03	9.27735
NMP3%SN	346667	6194.27	1.95667	5141.83	557.885	8005.41	9.19362
RAFT3%	362681	6604.77	2.01	7855.64	5.26901	7866.5	5.20968
Total	343593	6264.79	1.99929	6031.53	526.088	8077.88	9.00097
Media							

SN muestra que no se llevó a enfriamiento, EN muestra enfriada, O muestra que presentaba una coloración opaca.

El gráfico (Figura 4.48) de esfuerzo vs deformación ilustra de manera muy clara la gran elongación desarrollada por el extendedor de cadena. También se observó mayor elasticidad de las muestras obteniendo módulos muchos más bajos que el PET reciclado.

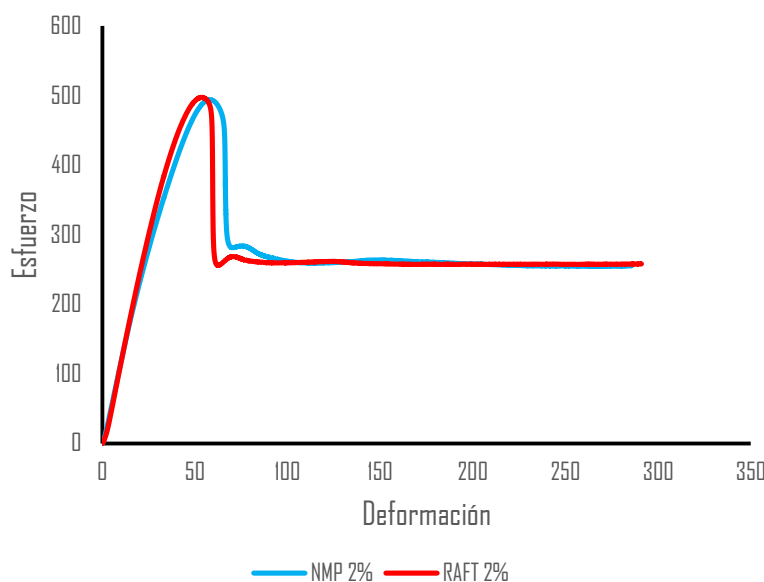


Figura 4.48 Gráfica de esfuerzo vs deformación

4.4.2.3.-Prueba de impacto

Se realizó la prueba que consiste en impactar una probeta estándar mediante un péndulo que se deja caer desde cierta altura, el resultado se mide en Joules o en Libra-Pie. Se llevó a cabo las pruebas de impacto a estas muestras

obteniendo valores mucho más altos que los del PET reciclado, el cual presenta un valor de 0.30012 ft/lbf in mientras que las muestras mostraron valores de hasta 0.6466 ft/lbf de la muestra de NMP 3 % sin enfriar y 0.6446 ft/lbf con la muestra enfriada, cuando se aumentó la cantidad de EP hubo una disminución en el valor de impacto de 0.3913 ft/lbf para la muestra de NMP 4% y lo mismo le sucedió a la muestra de RAFT 4% con un valor de 0.3824 ft/lbf (Tabla 4.29).

Tabla 4.29.-Impacto de PETr-L con EP

Muestra	NMP 2%	RAFT 2% Opaco	NMP 3% sin enfriar	NMP 3% enfriado	RAFT 4%	RAFT2%-NMP2%	NMP 4%	RAFT1.5 %
Impacto	0.544	0.608	0.6466	0.6446	0.3824	0.6653	0.3913	0.322
% error	2.24	2.01	2.10	1.90	2.80	2.00	2.75	3.15

En la siguiente figura se presenta la comparación de propiedades obtenidas de las muestras tratadas térmicamente que resume lo anteriormente discutido.

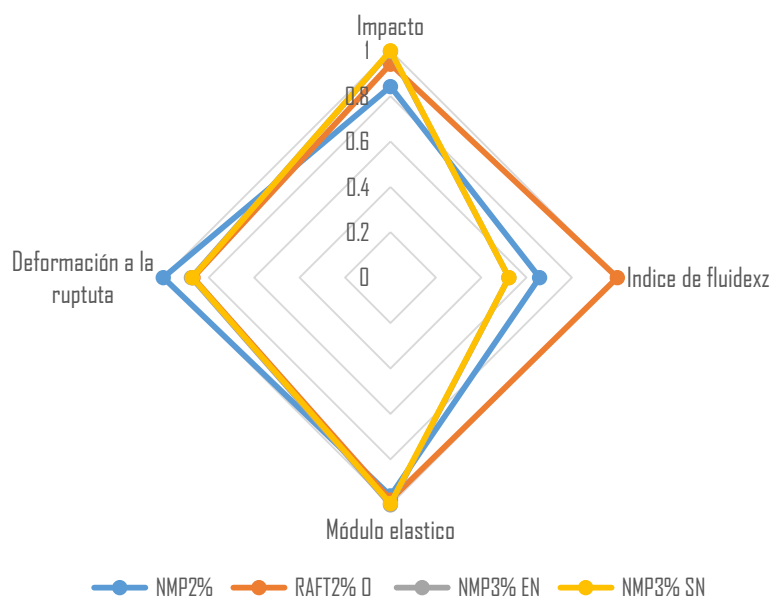


Figura 4.49 Gráfica de comparación de diferentes EP

Finalmente se realizó una prueba para verificar la estabilidad térmica y que no se formen aglomerados durante la preparación del PETr con el extendedor en las tolvas de secado usadas a nivel industrial, se probaron diferentes temperaturas, el EP se agregó al PETr seco, a 130°C, 140°C, 150°C y 160 °C, los resultados observados fueron buenos ya que el EP no presenta descomposición, y mantiene su estructura de pellet (Figura 4.50)



Figura 4.50 Pruebas de PETr con EP diferentes temperaturas

Capítulo 5

Conclusiones

5.1.-Conclusiones Particulares

- La copolimerización vía NMP de Estireno-GMA, se llevó a cabo satisfactoriamente, encontrando las condiciones más óptimas de polimerización por la técnica vía NMP las cuales son: una temperatura de 140°C, composición 70/30 S-GMA relación controlador/iniciador 4:1.
- Se comprobó que la polimerización NMP tiene un carácter viviente (controlado), ya que al realizar el crecimiento del copolímero se observa un aumento de peso molecular de 27,480 g/mol a 54,750 g/mol
- Las copolimerizaciones mostraron características controladas, propias de la polimerización NMP como incremento lineal del Peso Molecular respecto a la conversión e Índices de Polidispersidad (PDI) relativamente bajos.
- La copolimerización vía RAFT de Estireno-GMA, se llevó a cabo satisfactoriamente, encontrando las condiciones más óptimas de polimerización por la técnica vía RAFT las cuales son: una temperatura de 110°C, composición 70/30 S-GMA relación controlador/iniciador 4:1.
- Se comprobó que la polimerización RAFT tiene un carácter viviente (controlado), ya que al realizar el crecimiento del copolímero se observa un aumento de peso molecular. Se llevó a cabo el crecimiento del copolímeros de estireno-GMA de manera exitosa con un monómero de acrilato obteniendo un peso molecular de 101,864 g/mol con una polidispersidad menor de 2, partiendo de un peso molecular de 45,597 g/mol.
- Las copolimerizaciones mostraron características controladas, propias de la polimerización RAFT como incremento lineal del Peso Molecular respecto a la conversión e Índices de Polidispersidad (PDI) relativamente bajos.
- Se logró escalar el material a planta piloto a un proceso continuo partiendo de los estudios realizados en la síntesis en el laboratorio (reactor Parr), solo realizando un cambio en la temperatura debido a las condiciones que presenta la planta piloto continua de Resirene.
- Se obtuvieron copolímeros pelletizado (funcionalizados) que se utilizaron como extendedores de cadena para la recuperación del PET reciclado.
- Se encontraron las condiciones de procesamiento – extrusión e inyección - que permite una extensión de cadena favorable tanto de PETr mezclado así como el PETr-L, estas fueron diferentes en función del nivel de extensión de cadena logrado, pasando de temperaturas de fundido de 260 a 285°C.
- El nivel de extensión de cadena se midió de diferentes maneras, en el caso de la viscosidad intrínseca se obtuvieron valores de 0.531 a 0.786 g/dL usando 1 a 3 % de copolímero en bloque funcionalizados respectivamente.

- Para el caso de la medición del índice de fluidez, fue necesario adaptar el método cambiando el peso de 2.16 a 3.16 kg lo que permitió realizar mediciones reproducibles, en este caso la extensión de cadena del PETr paso de 100 g/10 min hasta 40.7 g/10 min, lo cual fue bastante bueno ya que ambos PETr presentan valores de 95.2 y hasta 120 g/10 min.
- El copolímero en bloque usado como extendedor que mostró mejores resultados en el PET reciclado fue el que se obtuvo vía NMP, siendo el porcentaje de 3% el mejor, ya que mayores cantidades llevaron a entrecruzamiento del PET lo que dificulta el procesamiento y proporciona materiales gelados.
- En el caso del copolímero en bloque obtenido vía polimerización RAFT también se obtuvieron resultados adecuados, pero en este caso se necesita una mayor cantidad de este copolímero en la extensión de cadena, esto se debe a que en su estructura este material presenta una menor cantidad de grupos funcionales.
- Finalmente, es importante mencionar que los materiales extendidos muestran una mejor elongación y propiedades mecánicas que los PETr, la elongación pasa de 50 hasta 600% y el impacto de 0.33 a 0.66 ft/lb-in.

5.2.-Conclusiones General

- Se llevó a cabo de manera exitosa la síntesis de los copolímeros a nivel laboratorio encontrando las condiciones de temperatura, relación AT: I o Controlador: I de los copolímeros vía RAFT y NMP que fue la base para lograr el escalamiento a planta piloto de manera exitosa.
- La información obtenida permitió el escalamiento en el caso de la polimerización vía NMP en un proceso por lotes "batch" y en proceso continuo y en el caso de la polimerización RAFT en un proceso continuo, todos escalamientos fueron exitosos, obteniendo materiales homogéneos, de buena apariencia y eficientes para la extensión de cadena.
- Se llevó a cabo el crecimiento del copolímero de manera exitosa obteniendo pesos moleculares altos, se extendió con monómeros de acrilato obteniendo buenos resultados así como con el monómero de estireno a nivel laboratorio.
- Se realizó la evaluación del extendedor de cadena de manera exitosa encontrando que un porcentaje del 3% de EP es adecuado para la extensión.

5.3.-Recomendaciones

- Tanto polimerización vía RAFT como NMP son adecuadas para obtener copolímeros capaces de extender adecuadamente PET reciclado, sin embargo se recomienda ajustar la composición de epóxido para usar una menor cantidad de extendedor, además sería adecuado adicionar un comonómero que mejore la estabilidad

térmica de estos materiales para que no haya problemas de aglomeración durante su secado con el PET tal y como se realiza en el proceso industrial de recuperación.

- Es interesante continuar con el estudio de cristalización de los PET extendidos ya que esto afecta la apariencia de estos materiales lo cual es un requerimiento para la fabricación de bebidas embotelladas.
- También se recomienda evaluar otros tipos de PET reciclado extendido para aplicaciones como fibra, laminación y fleje.

Referencias

- [1]. Breno Heins Bimestrea, Clodoaldo Sarona. Chain Extension of Poly(Ethylene Terephthalate) by Reactive Extrusion with Secondary Stabilizer... 2012, pág. 1.
- [2]. H., Zimmerman. Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate). 1980, Polym Eng Sci, págs. 20(10):680-3.
- [3]. Yottha Srithep, Alireza Javadi, Srikanth Pilla, Lih-Sheng Turng, Shaoqin Gong, Processing and Characterization of Recycled Poly(ethylene terephthalate) Blends With Chain Extenders, Thermoplastic Elastomer, and/or Poly(butylene adipate-co-terephthalate).
- [4]. http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/pet/reciclado_reciclado%20mecanico.htm
- [5]. <http://www.plastimagen.com.mx/2013/minuta/dl4s-LuisJGomez.pdf>
- [6]. Braunecker, W. A., Matyjaszewski, K. Controlled-Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. ELSEVIER. 32 93-146. 2007.
- [7]. Matyjaszewski, K. Advances in controlled/Living Radical Polymerization, Cap. 1. 2003.
- [8]. Bazuin, C.G. Polymeric Materials Encyclopedia. Salamone, J. C., Ed.; CRC: Boca Raton, FL. 1996.
- [9]. Fried, J. Polymer Science and Technology. Prentice Hall. New Jersey. 1995.
- [10] Odian, G. "Radical Chain Polymerization", In Principles of Polymerization; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2004.
- [11] Matyjaszewski, K. "General Concepts and History of Living Radical Polymerization", In Handbook of Radical Polymerization; Matyjaszewski, K., Davis, T. P., eds. John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, 2002; pp 383-386.
- [12] K. Matyjaszewski, "Controlled-Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP", ACS Symposium Series, Washington, American Chemical Society, 2009: 416.
- [13] R.B. Grubbs, "Nitroxide-Mediated Radical Polymerization Limitations and Versatility", Polymer Reviews, **51** (2011): 104-137.

- [14] N. Ayres, "Atom Transfer Radical Polymerization: A Robust and Versatile Route for Polymer Synthesis", *Polymer Reviews*, **51** (2011): 138-162.
- [15] G. Moad, E. Rizzardo y D. Solomon, "A Product Study of the Nitroxide Inhibited Thermal Polymerization of Styrene", *Polymer Bulletin*, **6** (1982): 589.
- [16] W. Tang, T. Fukuda y K. Matyjaszewski, "Reevaluation of Persistent Radical Effect in NMP", *Macromolecules*, 2006, **39**, 4332-4337, **39** (2006): 4332-4337.
- [17] Hawker, C. J. (1994): *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, p. 11185.
- [18] Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. 2007 "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives" *Progress in Polymer Science*, **32**, 93-146.
- [19] Rizzardo, E.; Solomon, D. H. 1979 "New method for investigating the mechanism of initiation of radical polymerization" *Polymer Bulletin*, **1**, 529-534.
- [20] Veregin, R. P. N.; Odell, P. G.; Michalak, L. M.; Georges, M. K. 1996 "The pivotal role of excess nitroxide radical in living free radical polymerizations with narrow polydispersity" *Macromolecules*, **29**, 2746-2754.
- [21] Veregin, R. P. N.; Georges, M. K.; Hamer, G. K.; Kazmaier, P. M. 1995 "Mechanism of living free-radical polymerizations with narrow polydispersity - electron-spin- resonance and kinetic-studies" *Macromolecules*, **28**, 4391-4398.
- [22] Veregin, R. P. N.; Odell, P. G.; Michalak, L. M.; Georges, M. K. 1996 "Molecular weight distributions in nitroxide-mediated living free radical polymerization: Kinetics of the slow equilibria between growing and dormant chains" *Macromolecules*, **29**, 3346-3352.
- [23] Odell, P. G.; Veregin, R. P. N.; Michalak, L. M.; Brousmiche, D.; Georges, M. K. 1995 "Rate enhancement of living free-radical polymerizations by an organic-acid salt" *Macromolecules*, **28**, 8453-8455.
- [24] Cunningham, M. F.; Tortosa, K.; Ma, J. W.; McAuley, K. B.; Keoshkerian, B.; Georges, M. K. 2002 "Nitroxide mediated living radical polymerization in miniemulsion" *Macromolecular Symposia*, **182**, 273-282.
- [25] Tang, C.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. 2003 "Preparation of polyacrylonitrile - block- poly (n-butyl acrylate) copolymers using atom transfer radical polymerization and nitroxide mediated polymerization processes" *Macromolecules*, **36**, 1465-1473.
- [26] Goto, A.; Fukuda, T. 1997 "Effects of radical initiator on polymerization rate and polydispersity in nitroxide-controlled free radical polymerization" *Macromolecules*, **30**, 4272-4277.
- [27] Fukuda, T.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T. 1997 "Mechanism and kinetics nitroxide- controlled free radical polymerization" *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **213**, 462-OLY.

- [28] Goto, A.; Terauchi, T.; Fukuda, T.; Miyamoto, T. 1997 "Gel permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization .1. Direct analysis by peak resolution" *Macromolecular Rapid Communications*, 18, 673-681.
- [29] Fukuda, T.; Goto, A. 1997 "Gel permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization .2. Analysis of evolution of polydispersities" *Macromolecular Rapid Communications*, 18, 683-688.
- [30] Ide, N.; Fukuda, T. 1997 "Nitroxide-controlled free-radical copolymerization of vinyl and divinyl monomers. Evaluation of pendant-vinyl reactivity" *Macromolecules*, 30, 4268-4271.
- [31] DeBrouwer, H. Ph.D. Thesis, Eindhoven, University of Technology, 2001.
- [32] Kujawa P, Segui F, Shaban S, Diab C, Okada Y, Tanaka F, Winnik F, *Macromolecules* 39, 341 (2006)
- [33] Robertson, G.L., *Food Packaging: Principles and Practice*, New York, USA, Marcel Dekker Inc, (1993).
- [34]. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics*, Vol I, 2, 3, (1973), Academic Press, New York.
- [35] Varma, P., Lofgren, E.A., Jabarin, S.A., *Propertie and kinetics of thermally crystallized orientated poly (ethylene terephthalate) (PET) I: kinetics of crystallization*, *Polymer Engineering and Science*, 38, 237-244, (1998).
- [36] Benning, C. J., *Plastic Films for Packaging*, Lancaster, Pennsylvania, Technomic Publishing Co. (1983).
- [37] Collins, E. A., Bares, J., Billmeyer, F. W., *Experiments in Polymer Science* New York, USA, John Wiley and Sons, (1973).
- [38] Jabarin, S.A., *Optical properties of thermally crystallized poly (ethylene terephthalate)*, *Polymer Engineering and Science* 22, 815-820, (1982).
- [39] Castillo Quechol Raquel. Tesis "Síntesis de Copolímeros funcionalizados en bloque mediante polimerización radicalica controlada". BUAP. 2014
- [40] Jabarin, S.A., *Orientation studies of poly (ethylene terephthalate)*, *Polymer Engineering and Science*, 24, 376-384, (1984).