



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO

TESIS

**IMPLEMENTACIÓN DE UN MODELO PREDICTIVO DEL PROCESO DE
DEGRADACIÓN CONTROLADA DE POLIPROPILENO EN UN
EXTRUSOR INDUSTRIAL.**

Que para obtener el grado de:

Maestro en Planeación Estratégica e Innovación

Presenta:

Yuritzi Díaz Ceja

Asesor:

MPS Arturo Castillo Ramírez

Co-Asesor:

Dr. Miguel Ángel Waldo Mendoza

San Luis Potosí, S. L. P. noviembre de 2019



**A mi esposo Oscar Cerda
y mis hijos Aura Sofía & Oscar Isaac**

Agradecimientos.

Agradezco a Dios por guiarme en mi camino y permitirme concluir con mi objetivo.

Al MPS Arturo Castillo Ramírez agradezco su paciencia, compromiso y todos los conocimientos compartidos durante mi estancia en la Universidad UASLP y en la investigación.

Deseo agradecer al Dr. Miguel Ángel Waldo Mendoza por su magnífica labor como director de este trabajo, por sus consejos, paciencia y conocimientos compartidos. Por ser una persona innovadora e inspirar en las personas la generación de conocimiento científico-industrial.

Al Dr. Isidro Montes Zavala por su inestimable apoyo en la programación del modelo matemático, por compartir sus conocimientos y ser excelente compañero.

A mis padres Agustín y Guadalupe gracias por todo su apoyo y amor incondicional, gracias por estar siempre que los he necesitado y por darme buenos valores que me ayudan a trazar mi camino.

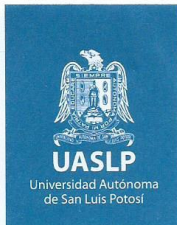
A mi esposo e hijos por ser el apoyo incondicional en mi vida, que con su amor y paciencia me inspiran y motivan para alcanzar mis objetivos y mejorar cada día.

Por supuesto a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y a todas las autoridades, por permitirme concluir con una etapa de mi vida, por todos los servicios y conocimientos académicos & éticos brindados.

A la empresa que nos brindó su apoyo para realizar la parte experimental y analítica de esta investigación.

A Jhoana Álvarez Avilez, por su disposición y profesionalismo en ayudarme a realizar los trámites pertinentes.

Y en general gracias a todas aquellas personas que han hecho posible este trabajo.



21 de marzo de 2019

**ING. YURITZI DÍAZ CEJA
P R E S E N T E**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el **MPS. Arturo Castillo Ramírez y Dr. Miguel Ángel Waldo Mendoza**, Asesor y Co-asesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Planeación Estratégica e Innovación**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 21 de marzo del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"IMPLEMENTACIÓN DE UN MODELO PREDICTIVO PARA EL PROCESO DE DEGRADACIÓN CONTROLADA DE POLIPROPILENO EN UN EXTRUSOR INDUSTRIAL"

Introducción.

1. La producción de resinas de polipropileno.
2. Metodología para la generación del modelo cinético reológico para la simulación del proceso de degradación del polipropileno en un extrusor industrial.
3. Aplicación del modelo cinético reológico.

Conclusiones.

Anexos.

Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E


M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ
DIRECTOR
DIRECCION

www.uaslp.mx

Copia. Archivo
*etn.

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336

"2019, aniversario 160 de la fundación del Instituto Científico y Literario de San Luis Potosí"

RESUMEN

La investigación de la degradación de plásticos inducida por temperatura ha sido reportada desde los 50s. Actualmente es de gran interés industrial el desarrollo de métodos predictivos que permitan pronosticar el nivel de degradación que sufrirá un plástico como consecuencia de su procesamiento térmico. Diversas industrias como la automotriz, la aeronáutica, la agrícola y la de alimentos, entre otras, emplean materiales plásticos transformados mediante procesos industriales que implican uso de temperaturas de fusión y tiempos de residencia elevados. Esto suele traer como consecuencia el deterioro de propiedades físicas de los materiales plásticos utilizados, por lo que resulta muy importante el caracterizar estos procesos.

Con el propósito de implementar un modelo predictivo del proceso de degradación controlada de polipropileno en un extrusor industrial, se realizará la adaptación de un modelo cinético-reológico para la degradación a partir de principios científicos y no sólo del conocimiento empírico, ya que en la literatura existen numerosos modelos de las cinéticas de degradación térmica implicando su influencia sobre las propiedades físicas de los plásticos (Cárdenas, 1976). Sin embargo, la mayoría de los modelos no han sido del todo exitosos en la evaluación práctica, debido a que tienen un gran número de parámetros libres, no hay certeza de cuál mecanismo es el dominante en la modificación de propiedades físicas del material plástico, normalmente no están referidos a variables medibles en la industria y por lo general, sólo son un buen ejercicio de ajuste de datos experimentales. Por lo tanto, es necesario implementar un modelo para condiciones de degradación térmica muy particulares, en donde se conozca con certeza el mayor número posible de los parámetros del mismo, con el propósito de evaluar el que tenga significado en la medición industrial.

En este trabajo se presentará una propuesta para la implementación de un modelo predictivo del proceso de degradación controlada de polipropileno en un extrusor industrial, el cual consistente en identificar las variables del modelo y poder predecir el parámetro a evaluar que es el índice de fluidez y así realizar la simulación y predicción de las nuevas materias primas. Se realizará una metodología de análisis experimental “Diseño de Experimentos” Design Of Experiment - DOE con la finalidad de poder controlar el mayor número de variables que intervienen en el modelo.

Palabras clave: Modelo predictivo, degradación térmica, polipropileno, extrusión, distribución de pesos moleculares, índice de fluidez.

ABSTRACT

The investigation of the degradation of plastics induced by temperature has been reported since the 50s. Currently it is of great industrial interest the development of predictive methods that predict the level of degradation that a plastic will suffer as a result of its thermal processing. Various industries such as automotive, aeronautics, agriculture and food, among others, use plastic materials processed through industrial processes that involve the use of melting temperatures and high residence times. This usually results in deterioration of physical properties of the plastic materials used, so it is very important to characterize these processes.

With the purpose of implementing a predictive model of the controlled degradation process of polypropylene in an industrial extruder, the adaptation of a kinetic-rheological model for degradation will be carried out based on scientific principles and not only on empirical knowledge,since in the literature There are numerous models of thermal degradation kinetics involving their influence on the physical properties of plastics (Cárdenas, 1976). However, most of the models have not been entirely successful in the practical evaluation, because they have a large number of free parameters, there is no certainty of which mechanism is dominant in the modification of physical properties of the plastic material, normally they are not related to measurable variables in the industry and, in general, they are only a good exercise in adjusting experimental data. Therefore, it is necessary to implement a model for very specific thermal degradation conditions, where the greatest possible number of parameters of the same is known with certainty, with the purpose of evaluating the one that has meaning in the industrial measurement.

In this paper we will present a proposal for the implementation of a predictive model of the process of controlled degradation of polypropylene in an industrial extruder, which consists of identifying the variables of the model and being able to predict the parameter to be evaluated, which is the

flow index. perform the simulation and prediction of the new raw materials. An experimental DOE analysis methodology will be carried out in order to control the largest number of variables that intervene in the model.

Keywords: Predictive model, thermal degradation, polypropylene, extrusion, molecular weight distribution, melt flow index.

Tabla de contenido

Lista de Ilustraciones.....	11
Índice de ecuaciones.....	14
Índice de gráficas	15
Índice de Tablas	17
Introducción	20
Capítulo 1. La Producción de resinas de polipropileno.	22
1.1 Antecedentes.....	22
1.2 Objetivo General.....	25
1.2.1 Objetivos específicos	25
1.3 Justificación.....	25
1.4 Problemática	27
1.5 Marco teórico.....	28
1.5.1 Concepto de polímero.....	29
1.5.2 Clasificación del polipropileno.....	30
1.5.3 Tipos de peso molecular y su distribución.	31
1.5.4 Índice de Fluidez MFI.	35
1.5.5 Propiedades Reológicas.....	37
1.5.5.1 Propiedades Térmicas y termodinámicas.....	37
1.5.5.2 Historia del Polipropileno.	38
1.5.5.3 Estructura química del polipropileno.....	40
1.5.6 Proceso de Degradación.....	41
1.5.6.1 Factores que originan la degradación.	43
1.5.7 Resinas de Reología controlada.	46
1.5.8 Fundamento del Proceso	48
1.5.9 Metodología Experimental.....	49
1.6 Hipótesis.....	52
1.6.1 Hipótesis:	52
1.6.1.1 Hipótesis alterna:	52
1.7 Alcance.....	53

Capítulo 2. Metodología para la generación del modelo cinético reológico para la simulación del proceso de degradación del polipropileno en un extrusor industrial.....	54
Introducción al capítulo 2	54
2.1 Fase 1: Desarrollo del Modelo Cinético Reológico.....	55
2.1.1 Identificación de variables y/o características específicas del proyecto.....	56
2.1.2 Diagnóstico de las variables del modelo.....	58
2.1.3 Selección del modelo.....	58
2.1.4 Adaptación del modelo a las características particulares del problema.....	62
2.2 Fase 2: Análisis Experimental para la Validación del Modelo Propuesto.....	63
2.2.1 Diseño de experimentos.....	64
2.2.2 Planificación de los experimentos.....	65
2.2.3 Factores.....	66
2.2.4 Niveles de los factores.....	67
2.2.5 Ciclos de reprocesado.....	69
2.2.6 Diseño factorial.....	71
2.3 Materias primas utilizadas en este estudio.....	71
Capítulo 3. Aplicación del modelo cinético reológico.....	73
Introducción al capítulo 3 (Validación de la Propuesta).....	73
3.1 Fase 1: Desarrollo del Modelo Predictivo de polipropileno para un proceso de degradación controlada.....	73
3.1.1 Identificación de variables y/o características específicas del proyecto.....	73
3.1.2 Diagnóstico de las variables del modelo.....	80
3.1.3 Selección de modelo.....	80
3.1.4 Adaptación del modelo a las características particulares del problema.....	81
3.2 Fase 2: Análisis Experimental para la Validación del Modelo Propuesto.....	82
3.2.1 Diseño de experimentos.....	82
3.2.2 Planificación de los experimentos.....	87
3.2.3 Factores.....	88
3.2.4 Niveles de los factores.....	89
3.2.5 Ciclos de reprocesado.....	90
3.2.6 Diseño factorial.....	90

Caracterización de los materiales vírgenes.....	90
3.3 Experimentación, Discusión y Resultados.	91
3.3.1 Realización de Pruebas Experimentales.....	91
3.3.2 Análisis de datos obtenidos de la experimentación.....	91
3.3.3 Simulación de los Resultados a través del Modelo Propuesto.....	99
3.3.4 Validación del Modelo Propuesto.	104
3.3.5 Implementación del Modelo.....	109
Conclusiones.	109
Anexos.....	114
Referencias.	123

Lista de Ilustraciones

Ilustración 1 En el proceso de PP Bioorientado (BoPP) para la producción de película plástica se puede observar el fenómeno de Degradación Controlada por temperatura, en donde se puede utilizar PP de 4g/10min (Fuente: www.plastico.com).....	24
Ilustración 2 En el proceso para la producción de fibra se puede observar el fenómeno de Degradación Controlada por temperatura, en donde se puede utilizar PP de 35g/10min (Fuente: www.plastico.com).	24
Ilustración 3 Descripción gráfica de la reacción de polimerización para generar polipropileno (Fuente: Tecnologiadelosplasticos.blogspot.com).....	29
Ilustración 4 Diagrama de clasificación de los polímeros sintéticos (Fuente: Young, 1981) .	30
Ilustración 5 Esquema de los distintos tipos de homopolímeros y copolímeros (Fuente: Young, 1981).....	31
Ilustración 6 Representación gráfica de distribución de pesos moleculares y pesos moleculares promedio (Fuente: tecnologiadelosplasticos.blogspot.pe)	34
Ilustración 7 <i>Equipo para determinar Índice de Fluidéz – Plastómetro</i> (Fuente: Tesis R. Mares,2012)	37
Ilustración 8 Estructura del polipropileno (Fuente: textoscientificos.com).....	41
Ilustración 9 Distribución de pesos moleculares típicas en un proceso para obtener polipropileno de reología controlada (Fuente: Tesis R. Mares,2012).....	47
Ilustración 10 Proceso de estirado de fibras de polipropileno (Fuente: Tesis R. Mares,2012).	48
Ilustración 11 Diagrama de las etapas de la Fase 1 que comprende el desarrollo del modelo predictivo para PP, (Fuente: Elaboración propia).....	55
Ilustración 12 Representación gráfica de curvas de distribución de pesos diferenciales representativas, (++++) Curva de distribución relativamente amplia; (-o-o-o-o-) Curva de distribución relativamente estrecha; () Curva de distribución bimodal. (Fuente: Tesis R. Mares,2012).....	57
Ilustración 13 Diagrama de las etapas de la Fase 2 que comprende el desarrollo del análisis experimental del PP (Fuente: Elaboración propia)	64

Ilustración 14 Diagrama de un extrusor de doble usillo y con los aditamentos necesarios para poder obtener pellets de PP (Fuente: https://aristegui.info/category/soldadura-por-extrusion/)	93
Ilustración 15 Equipo utilizado para la medición de los espectros por infrarrojo a las muestras de PP extruidas, para la identificación del grupo carbonilo (FTIR) Fuente: Elaboración empresa.....	94
Ilustración 16 Equipo utilizado para la medición del porcentaje de amarillamiento a las muestras de PP extruidas, para la identificación de la degradación (Fuente: Elaboración empresa).....	94
Ilustración 17 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=4g/10min a una Temperatura de 240°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.....	114
Ilustración 18 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=4g/10min a una Temperatura de 260°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.....	115
Ilustración 19 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=4g/10min a una Temperatura de 280°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.....	116
Ilustración 20 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=4g/10min a una Temperatura de 240°C, 260°C y 280°C, los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.	117
Ilustración 21 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=35g/10min a una Temperatura de 240°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.....	118
Ilustración 22 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=35g/10min a una Temperatura de 260°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.....	119
Ilustración 23 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=35g/10min a una Temperatura de 280°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.....	120

Ilustración 24 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=35g/10min a una Temperatura de 240°C, 260°C y 280°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.121

Índice de ecuaciones

Ecuación 1 Peso Molecular Promedio numérico	32
Ecuación 2 Peso molecular promedio en peso	33
Ecuación 3 Peso molecular promedio z	33
Ecuación 4 Peso molecular promedio viscoso.....	33
Ecuación 5 Viscosidad Intrínseca	33
Ecuación 6 Degradación Espontanea	59
Ecuación 7 Cadena Principal	59
Ecuación 8 Referencia.....	59
Ecuación 9 Rango de formación de los radicales de los polímeros.....	59
Ecuación 10 Rango de destrucción de los radicales de los polímeros.....	59
Ecuación 11 Primer momento de distribución	60
Ecuación 12 Distribución de los radicales del polímero	60
Ecuación 13 Cinética por Degradación térmica.....	60
Ecuación 14 Primer momento de distribución	60
Ecuación 15 Segundo momento de distribución.....	61
Ecuación 16 Tercer momento de distribución	61
Ecuación 17 Peso Molecular en Número.....	61
Ecuación 18 Peso Molecular en Peso	61
Ecuación 19 Peso Molecular Viscoso.....	61
Ecuación 20 Constante de Reacción	62
Ecuación 21 Relación Peso Molecular Vs Índice de Fluidez.....	62
Ecuación 22 Velocidad Constante.....	66
Ecuación 23 Nuevo segundo momento estadístico	76
Ecuación 24 Ecuación Runge Kutta 4to Orden.....	77

Índice de gráficas

Gráfica 1 Datos de Mw Vs MFI del PP referenciados de la literatura Enciclopedia del Plástico del IMPI (Fuente: Elaboración Propia)	79
Gráfica 2 Resultados experimentales del Índice de Fluidez de la muestra de PP con un MFI inicial de 4g/10min a las condiciones de temperatura Isotérmica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)	96
Gráfica 3 Resultados comparativos experimentales del Índice de Fluidez de la muestra de PP con un MFI inicial de 35g/10min a las condiciones de temperatura Isotérmica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)	96
Gráfica 4 Resultados experimentales de Índice de Fluidez de la muestra de PP con un MFI inicial de 4g/10min a las condiciones de temperatura Dinámica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)	98
Gráfica 5 Resultados experimentales del Índice de Fluidez de la muestra de PP con un MFI inicial de 35g/10min a las condiciones de temperatura Dinámica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).	98
Gráfica 6 Resultados de la simulación del Índice de Fluidez de la muestra de PP con el MFI inicial de 4g/10min a las condiciones de temperatura Isotérmica 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).....	102
Gráfica 7 Resultados de la simulación del Índice de Fluidez de la muestra de PP con el MFI inicial de 35g/10min a las condiciones de temperatura Isotérmica 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).....	102
Gráfica 8 Resultados de la simulación del Índice de Fluidez de las muestras de PP con los MFI iniciales de 4g/10min a las condiciones de temperatura Dinámica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).....	103
Gráfica 9 Resultados de la simulación del Índice de Fluidez de las muestras de PP con los MFI iniciales de 35g/10min a las condiciones de temperatura Dinámica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).....	103

Gráfica 10 Comparación entre resultados experimentales y resultados de la simulación del modelo de la degradación térmica (Muestra de PP de 4g/10min a una temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C), Fuente: Elaboración propia.....	105
Gráfica 11 Comparación entre resultados experimentales y resultados de la simulación del modelo de la degradación térmica (Muestra de PP de 35g/10min a una temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C), Fuente: Elaboración propia.....	106
Gráfica 12 Comparación entre resultados experimentales y resultados de la simulación del modelo de la degradación térmica (Muestra de PP de 4g/10min a una temperatura Dinámica de 240°C, 260°C y 280°C), Fuente: Elaboración propia.....	107
Gráfica 13 Comparación entre resultados experimentales y resultados de la simulación del modelo de la degradación térmica (Muestra de PP de 35g/10min a una temperatura de Dinámica de 240°C, 260°C y 280°C), Fuente: Elaboración propia.	108
Gráfica 14 Efecto del Peróxido CR5F contra el MFI para un homopolímero de 35 MFI (CR5F vs MFI), Fuente: Elaboración propia.....	111

Índice de Tablas

Tabla 1 Niveles de los factores de Temperatura a estudiar en este trabajo (Fuente: Elaboración propia)	68
Tabla 2 Nivel de los índices de fluidez de las materias primas utilizadas en las pruebas experimentales. (Fuente: Elaboración propia).	68
Tabla 3 Parámetros de estudio durante el proceso Isotérmico de las muestras de PP con MFI de 4g/10min & 35g/10min (Fuente: Elaboración propia).	69
Tabla 4 Parámetros de estudio durante el proceso Dinámico de la muestra de PP con MFI de 4g/10min & 35g/10min (Fuente: Elaboración propia).	70
Tabla 5 Propiedades del Polipropileno con Índice de Fluidez de 4g/10min utilizado en los análisis experimentales (Fuente: Elaboración propia)	71
Tabla 6 Propiedades del Polipropileno con Índice de Fluidez de 35g/10min utilizado en los análisis experimentales (Fuente: Elaboración propia)	71
<i>Tabla 7 Valores de Mw Vs MFI del PP referenciados de la literatura Enciclopedia del Plástico del IMPI (Fuente: Elaboración propia)</i>	<i>79</i>
Tabla 8 Diseño Experimental Isotérmico (Fuente: Elaboración propia).....	82
Tabla 9 Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 4g/10min a una temperatura de extrusión de 240°C (Fuente: Elaboración propia).....	83
Tabla 10 Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 4g/10min a una temperatura de extrusión de 260°C (Fuente: Elaboración propia).....	83
Tabla 11 Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 4g/10min a una temperatura de extrusión de 280°C (Fuente: Elaboración propia).....	84
Tabla 12 Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 35g/10min a una temperatura de extrusión de 240°C (Fuente: Elaboración propia).....	84
Tabla 13 Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 35g/10min a una temperatura de extrusión de 260°C (Fuente: Elaboración propia).....	85
Tabla 14 Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 35g/10min a una temperatura de extrusión de 280°C (Fuente: Elaboración propia).....	85

Tabla 15 Diseño Experimental del proceso Dinámico para la muestra de PP con MFI inicial de 4g/10min a una temperatura de extrusión de 240°C, 260°C & 280°C (Fuente: Elaboración propia)	86
Tabla 16 Diseño Experimental del proceso Dinámico para la muestra de PP con MFI inicial de 35g/10min a una temperatura de extrusión de 240°C, 260°C & 280°C (Fuente: Elaboración propia)	87
Tabla 17 Resultados obtenidos del análisis experimental de la muestra de PP con un MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).....	95
Tabla 18 Resultados experimentales de MFI de las muestras de PP con MFI de 4g/10min y MFI de 35g/10min, considerando las temperaturas Dinámicas en las zonas del extrusor 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)	97
Tabla 19 Valores iniciales de los parámetros de entrada alimentados al Modelo Matemático considerando las dos muestras de PP (Fuente: Elaboración propia)	100
Tabla 20 Resultados obtenidos de la simulación de la muestra de PP con un MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)	101
Tabla 21 Resultados comparativos de la simulación del modelo respecto a los datos experimentales de las muestra de PP con MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).....	104
Tabla 22 Resultados del porcentaje de error de las muestra de PP de MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).	109
Tabla 23 Resultados del porcentaje de error de las muestra de PP de MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Dinámica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).	109
Tabla 24 Resultados comparativos del % Amarillamiento de los datos experimentales de las muestra de PP con MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).	122

Tabla 25 Resultados comparativos del % Amarillamiento de los datos experimentales de las muestra de PP con MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Dinámica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).122

Introducción

Existen Polímeros sintéticos y naturales, mismos que al ser modificados física o químicamente producen compuestos o productos que tienen un fin de mejorar la calidad de la vida de las personas y desarrollar industrias que sean capaces de generar y crear nuevos productos que a su vez impliquen beneficio social y científico. Las aplicaciones para los polímeros en estos tiempos tienen un amplio mercado. La mayoría de los objetos, máquinas y herramientas se encuentran hechos con polímeros; los utensilios del hogar, juguetes para diferentes edades y así una amplia gama de aplicaciones básicas y mucho más complejas como lo son las prótesis en medicina. Los sistemas electrónicos que cada vez deben contar con características específicas para el buen funcionamiento de las piezas finales; es decir el amplio rango de alcance para los polímeros no se encuentra aún escrito o definido, por lo que el continuar con el análisis y generación de ideas para mejorar y hacer los procesos más eficientes es de suma relevancia para las empresas dedicadas a este rubro principalmente pero también para la sociedad.

La clasificación de los polímeros es amplia; sin embargo, se identifica uno de los más importantes con el nombre de Polipropileno (PP) debido al amplio nivel en sus propiedades químicas y físicas que tiene y que son fundamentales en su aplicación. Su amplio rango de temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$) y su grado de cristalinidad (%cristalinidad) dan como resultado el utilizarlo en procesos de extrusión o de inyección sin demasiados inconvenientes para lograr el producto final. El polipropileno (PP) es una poliolefina que mediante una sintetización en un reactor a condiciones de presión y temperatura controlados se genera un compuesto de ramificaciones carbono - carbono con una linealidad, este compuesto se llama homopolímero (siendo un monómero de carbono – carbono con un punto alto de cristalinidad y resistencia mecánica) (Carrasquero, 2004)

La producción de resinas de polipropileno ha ido en aumento durante las últimas décadas, debido a los múltiples usos y aplicaciones que se le puede dar. Sin embargo, para las empresas dedicadas a la producción de resina de polipropileno es importante y fundamental no generar altos costos de desperdicio y tiempos de máquina fuera de lo especificado, es decir, deben ser competitivos en el mercado y por supuesto deben ser empresas innovadoras, manteniendo un control en los desarrollos de los nuevos productos y productos ya comercializados, cumpliendo con altos estándares de calidad y por supuesto con la satisfacción de los clientes.

Como ya se mencionó antes, las aplicaciones son variadas y el cliente requiere una diversidad de productos que cumplan con las características técnicas y que sean capaces los productos de cubrir las necesidades de los procesos. Es decir, las resinas de polipropileno en su mayoría deben tener una ventana de procesabilidad lo suficientemente aceptable para que no se presenten problemas durante la extrusión o al ser combinados con otros tipos de materiales. Por lo tanto, es importante que las empresas productoras de resinas de polipropileno cuenten con recursos, que les ayuden a crear conocimiento dentro de sus organizaciones, con la finalidad de tener una organización sana económicamente y próspera. Debido a que el precio del polipropileno se encuentra en constante cambio debido al cambio del petróleo, las empresas se ven obligadas a implementar modelos, métodos y procedimientos que necesiten en cada punto crítico de la cadena productiva para ahorrar dinero, tiempo y recursos, así como reducir los desperdicios que se originan de trabajar a prueba y error, sobre todo en el área de nuevos productos o ingeniería, siendo estos departamentos los encargados de generar nuevas alternativas de productos que puedan ser comerciales y que cumplan con los requisitos de los clientes.

Este trabajo tiene como finalidad la implementación de un modelo predictivo que permita simular la degradación controlada de polipropileno en un extrusor industrial, con la finalidad de obtener muestras que nos ayuden a entender y predecir el comportamiento cinético – químico del polipropileno después de cada proceso y así obtener los datos de estudio para generar la implementación del modelo donde se pueda obtener diferentes prototipos para nuevos productos. Los beneficios de la aplicación de este modelo permiten mejorar a los productos de polipropileno, mayores ganancias para la industria en el control de los desarrollos, reducción de tiempos e incrementos económicos, logrando los objetivos y además que se genere una gama amplia de resinas con diferentes características y aplicaciones en el mercado pero que logren cumplir con las especificaciones requeridas por los clientes.

Capítulo 1. La Producción de resinas de polipropileno.

1.1 Antecedentes

La industria del Plástico tiene un amplio mercado y un número importante de aplicaciones que aportan a la economía mundial cifras positivas, debido a esto se genera crecimiento de nuevos productos y apertura a nuevos sectores, por ejemplo: automotriz, industrial, comunicaciones, alimenticio, farmacéutico, agrícola, etc. El plástico ha sustituido muchos de los materiales que anteriormente se utilizaban como: el papel, madera, vidrio y metal, por mencionar algunos de los más importantes. Por ejemplo: una persona en sus actividades normales tiene acceso a herramientas, utensilios, muebles, alimentos empacados, artículos de oficina y un sinnúmero de objetos que han sido fabricados con polipropileno dando como resultado un importante incremento en la demanda de especialidades para la fabricación de productos hechos con plástico, que en este caso sería polipropileno. Por lo tanto, al observar alrededor del espacio es común ver que la industria del plástico está presente y que gracias a la versatilidad que tiene el polipropileno permite adicionarlo y así generar un producto final que será utilizado para nuevas aplicaciones o para mejorar las existentes.

A lo largo de la historia la forma de hacer objetos o empacar alimentos ha ido cambiando esto debido a que se han desarrollado nuevas tecnologías o simplemente debido a que los materiales que se utilizaban ya no eran rentables. Por ejemplo, después de la Segunda Guerra Mundial se tuvieron cambios importantes que representaron un parteaguas en la economía y en el pensamiento de cómo hacer y producir nuevas técnicas o productos, ya que la idea inicio con la mejora de los procesos. Sin embargo, el desarrollo que se originó en mejorar la aplicación fue sumamente importante. Los procesos cambiaron y dio resultado en la reducción de los costos; ya que durante 1950 era más costoso producir algún objeto de metal que producirlo con plástico, fue así como la industria del plástico logró mantener estabilidad y repuntar hasta la actualidad. (Góngora Pérez, 2014).

En la industria del plástico se consideran una amplia gama de tipos de plásticos; sin embargo, el más popular con un 80% de consumo es el polipropileno, por lo que se puede ver que siendo el material más utilizado en la actualidad el tratar de analizarlo y estudiarlo resulta altamente rentable. (Góngora Pérez, 2014).

En México, el crecimiento de la industria del plástico ha tenido un incremento significativo por lo tanto la necesidad de generar nuevos productos que alcancen los requerimientos de diferentes clientes y que sean rentables es el propósito de empresas productoras de resinas plásticas, debido a que cumpliendo con lo anterior pueden posicionarse en el mercado y competir por la permanencia. (Góngora Pérez, 2014). Una de las ventajas de producir polímeros es la diversidad y versatilidad, por ejemplo: un polipropileno con ciertas características de índice de fluidez ($g/10'$), distribución de pesos moleculares (M_n y M_w) y cantidad de grupo carbonilo (degradación), entre otras se podría utilizar en diferentes aplicaciones, esto debido a que la venta de procesamiento que tienen los polipropilenos es significativamente amplia.

Por lo consiguiente, la cadena de valor generado del polipropileno debe permanecer hasta el cliente final para que pueda ser rentable y se pueda considerar como un bien de consumo. Con base a lo anterior México y en este caso específico la ciudad de San Luis Potosí debe aprovechar la situación mundial de la industria del plástico y generar una mayor producción local con el fin de competir con mayor fuerza en el comercio internacional de este rubro.

Actualmente, un tópico de interés industrial es contar con modelos capaces de predecir el proceso de degradación controlada de polipropileno, debido a que por lo menos en la empresa interesada en este proyecto, el ajuste se realiza normalmente de forma empírica y esto provoca que los resultados en la experimentación sean deficientes y con un tiempo de respuesta considerablemente largo para los clientes, de hecho el proceso de extrusión de polipropileno se considera que es de los procesos con un grado de complejidad mayor a otros procesos, debido a que es multivariable; es decir, en ocasiones al realizar ajustes en algunas de las variables como temperatura, velocidad de cizalla, tiempo de residencia se alcanzan resultados distintos en las propiedades del polipropileno inicial que influyen en el comportamiento de la aplicación final del material, dicho lo anterior, el tener un modelo de predicción para la degradación controlada en un material plástico ayudará a la toma de decisiones en los ajustes de las condiciones para generar los nuevos prototipos de materiales con aproximaciones en los resultados en el índice de fluidez, el proceso de degradación térmica es un proceso en donde la temperatura tiene un papel importante para llevar a cabo la degradación controlada, así como lo muestra la **Ilustración 1:**

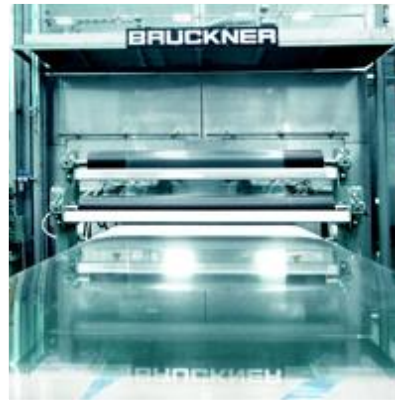


Ilustración 1 En el proceso de PP Bioentado (BoPP) para la producción de película plástica se puede observar el fenómeno de Degradación Controlada por temperatura, en donde se puede utilizar PP de 4g/10min (Fuente: www.plastico.com).

Las aplicaciones de los productos que son hechos con materiales plásticos es muy variado; sin embargo, uno de los materiales más comunes está representado por el polipropileno, este material tiene una amplia gamma de usos, por ejemplo, se encuentra presente en la parte de utensilios médicos, los cuales deben contar con las características adecuadas de sanidad, inocuidad y seguridad ya que serán utilizados en casos muy especiales, un ejemplo de estos utensilios son las batas para operación que son utilizadas por todo el personal, estas batas necesitan tener la capacidad de no tener agentes contaminantes y de no generar ningún tipo de peligrosidad para el paciente, por lo que se ha generado una microfibras de polipropileno, con la funcionalidad de permitir la transpiración del cuerpo, y retiene cualquier fluido corporal por lo que hace a este producto altamente seguro, las propiedades de esta microfibras las podemos ver en la **Ilustración 2**.

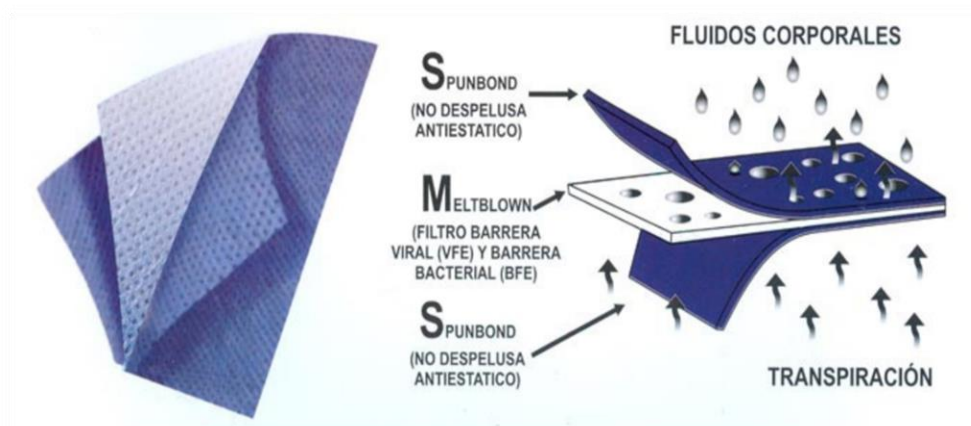


Ilustración 2 En el proceso para la producción de fibra se puede observar el fenómeno de Degradación Controlada por temperatura, en donde se puede utilizar PP de 35g/10min (Fuente: www.plastico.com).

1.2 Objetivo General

- Desarrollar un modelo cinético-reológico para predecir el comportamiento del proceso de degradación controlada de polipropileno en un extrusor industrial, con la finalidad de generar resultados predictivos de este sistema que nos permita reducir costos y generar ganancias económicas en la industria plástica.

1.2.1 Objetivos específicos

- Validar los resultados del modelo propuesto, con los resultados de la operación de un extrusor industrial.
- Expresar el modelo matemático en términos del Índice de Fluidez, ya que es un parámetro de mayor importancia en la industria.

1.3 Justificación

La industria de producción de polipropileno, resina plástica, en la actualidad se encuentra altamente competitiva; sin embargo, son pocas las industrias en San Luis Potosí que les interesa mantener activos los departamentos de Desarrollo de nuevos productos o ingeniería en el ámbito de investigación, ya que actualmente algunas empresas al tener los procesos en control de acuerdo a las condiciones estándar de su producción les da cierta seguridad de que están haciendo las cosas correctamente. Sin embargo, cabe mencionar que eso es sólo una parte del control y desarrollo del sistema, ya que, si se dedicaran mayores recursos económicos y de personal en la generación de proyectos de investigación, algunas situaciones en las empresas mexicanas cambiarían como los hábitos y la cultura de la organización. La influencia que se tendrá en la generación de resultados aceptables en los nuevos productos o en los ya existentes, mediante el uso del modelo implica un crecimiento en el uso de herramientas de control y, además un conocimiento para mejorar el resultado del producto, así como un mayor control con los clientes. Para la compañía es de suma importancia mantener y controlar los objetivos de la empresa, mediante la satisfacción de los clientes externos e internos y así lograr ventajas en el crecimiento empresarial y económico.

Por lo tanto, el tener el apoyo de herramientas capaces de predecir el comportamiento de un producto, sin necesidad de realizar demasiadas pruebas exploratorias en la línea de producción para definir el prototipo inicial del desarrollo, dará como resultado ganancias económicas y una mejor administración de los recursos.

Actualmente, existe un gran interés por desarrollar métodos precisos para la determinación de las constantes cinéticas del polipropileno en un sistema de extrusión y con base a las reacciones reactivas, en particular, lo que se busca es definir las constantes de terminación biomolecular y de transferencia de cadena. Por lo tanto, puede decirse que de los mayores intereses en implementar un modelo para la degradación controlada del polipropileno después del proceso de extrusión es el generar polímeros (polipropilenos) con distribuciones de pesos moleculares controlados y que sean capaces de relacionarse con las ecuaciones del índice de fluidez, esto para facilitar a la industria medir la variable Medición del Índice de Fluidez (*MFI*) sin ningún problema ya que es común que las empresas de resina de polipropileno tengan más de uno. Al poder controlar la distribución de los pesos moleculares de un polímero se está hablando de que sería más factible poder controlar el resto de las variables que son significativas para la resina.

Con el propósito de obtener un producto (resina de polipropileno) con propiedades controladas, es necesario el desarrollo de un modelo para condiciones de reacción muy particulares (degradación por temperatura), en donde es imprescindible conocer con certeza el mayor número posible de parámetros de este, con el propósito de evaluar algunos de ellos y así tener un menor error.

Las ventajas que se buscan en la Empresa productora de resinas plásticas después de disponer de la solución del modelo son: reducción de tiempos muertos en la línea de producción, debido a que la experimentación ya no se haría a prueba y error, contarían con una base científica que delimitaría las opciones a evaluar y así correr el menor riesgo de falla posible y con esto poder reducir las pérdidas económicas y de recursos. Por otro lado, el tiempo de respuesta para los nuevos productos se reduciría considerablemente hasta por la mitad y esto traería la oportunidad de ganar mercado y ser más competitivos.

Debido a esto, lograr la predicción de la estabilidad de los materiales poliméricos es de gran utilidad práctica, aunque se requiere establecer la cinética de degradación por medio de la reacción reactiva. Ahora bien, las reacciones reactivas, son métodos alternativos que se usan para modificar

el polipropileno y así poder tener múltiples ventajas en comparación con métodos convencionales. Las ventajas que se obtienen pueden superar el costo del mismo extrusor, pero sobre todo pueden superar la generación de nuevos productos dando como resultado ganancias económicas considerables y una amplia lista de resinas comerciales que lograrán mantener el mercado de la oferta y la demanda activo; además, la implementación propiciaría un mayor control en los desarrollos de los nuevos productos y una reducción en las horas máquina invertidas en los distintos prototipos, ya que de acuerdo al modelo se podrá elegir las mejores opciones para el nuevo producto. Para la industria plástica como la existente en San Luis Potosí, la ventaja de contar con esta herramienta les ampliaría sus aplicaciones para nuevos clientes o con clientes ya existentes el poder generar nuevos productos que sean planeados con una base científica y no empírica, en la fase inicial del desarrollo, por lo que claramente daría a la empresa ganancias económicas y de tiempo de respuesta, así como tiempo de proceso (máquina).

1.4 Problemática

Este tipo de problema existe en empresas dedicadas a la industria plástica, por ejemplo, las que se caracterizan por la producción de resinas de polipropileno para aplicaciones como: ingeniería en termoplásticos, mezcla concentrada de aditivos dispersados dentro de una resina para película plásticas, agricultura, productos de higiene, todas estas aplicaciones le proporcionan un amplio mercado nacional e internacional por lo que las exigencias a nuevos productos son cada vez mayores. Se ha identificado que el proceso para generar nuevos productos o mejorar los existentes, implica un tiempo excesivo en la planeación de las pruebas experimentales y por consecuencia, un costo elevado y pérdida de recursos, propiciando que la gama de productos que las Empresas ofrecen a sus clientes sea limitada, lo que podría redundar en la pérdida de los clientes actuales y los futuros clientes potenciales. Esto ocasiona que las empresas pierdan demasiado tiempo en la planeación de las pruebas experimentales de los nuevos productos o de las mejoras de algunos productos ya existentes, provocando así gastos y pérdidas de los recursos o lo que sería más grave la pérdida de clientes potenciales debido a las limitaciones de respuesta a las necesidades del cliente.

Así mismo el impacto de este problema en las empresas se observan principalmente en pérdidas económicas, por ejemplo: como no pueden generar sus propias bases para realizar las resinas

necesitan comprar a diferentes proveedores distintos grados de polipropileno lo que con lleva a retrasos y poca rentabilidad para la empresa.

El proceso de degradación para las materias primas derivadas del polipropileno es un tema que tiene gran relevancia, debido a que, en la mayoría de los procesos de extrusión, se requiere que la degradación sea lo menos posible con la finalidad de poder conservar las propiedades de cristalinidad, viscosidad, distribución de pesos moleculares, índice de fluidez, sin cambios significativos. Sin embargo, para la generación de prototipos de materias primas con una amplia gama en los valores de índice de fluidez como variable respuesta, es necesario realizar una degradación controlada, lo interesante es que al generar esa degradación es posible afectar no sólo el valor del índice de fluidez sino algunas otras características como la distribución del peso molecular, esto significa que los movimientos realizados en temperatura (perfil de temperatura) deberán ser controlados, así como el tiempo de residencia del polipropileno en el extrusor. Además, para el desarrollo del modelo se requiere realizar un estudio de análisis experimental que sea usado como base inicial para alimentar el modelo cinético químico-reológico que se propondrá y así realizar simulaciones de predicciones de las nuevas propuestas de materias primas.

Se conjetura entonces que los efectos más importantes de implementar el modelo y de predecir la degradación controlada en un extrusor, mediante la reacción de degradación por temperatura se darán para la mejora del proceso y para mantener un mayor control en las propuestas de los nuevos desarrollos de productos. El proceso de degradación se iniciará con la materia prima de polipropileno con reología controlada y características conocidas de procesabilidad y calidad, con dos valores de índice de fluidez de: 4g/10 min y 35g/10 min con el objetivo de predecir la distribución de pesos moleculares en términos de índice de fluidez.

1.5 Marco teórico

De acuerdo con las necesidades de la industria de polipropileno de tener una amplia gama de índices de fluidez a partir de una misma base de materia prima, que le ayude a ser capaz de poder entrar en nuevas aplicaciones y expandir su cartera de negocio, resulta importante conocer más a profundidad todos los temas relacionados con la degradación, con la cinética de reacción del polipropileno y en qué consisten las reacciones de degradación controlada. Por lo tanto, en este

capítulo se realizará una revisión de conceptos y parámetros que se definen importantes para la comprensión de las ecuaciones del modelo; además, teniendo conocimiento general de los conceptos más utilizados ayudará a la explicación y generación de ideas. Los temas para revisar son:

- Concepto de polímero (polipropileno).
- Reacción del propileno en la generación de polipropileno.
- Clasificación del polipropileno.
- Peso Molecular Promedio y su distribución.
- Índice de fluidez.
- Propiedades térmicas y termodinámicas.
- Historia del polipropileno.
- Estructura química del polipropileno.
- Proceso de degradación.
- Resinas de reología controlada.
- Fundamento del Proceso de Extrusión.

1.5.1 Concepto de polímero.

Un polímero es una sustancia cuyas moléculas forman cadenas muy largas, por lo común de varios millares de átomos de longitud. La palabra “polímero” significa “muchas unidades”. Los polímeros tienen ciertas características y difieren uno de otro, por la naturaleza química y física de sus *unidades repetitivas* en las cadenas. Ver **Ilustración 3**:



Ilustración 3 Descripción gráfica de la reacción de polimerización para generar polipropileno (Fuente: Tecnologiadelosplasticos.blogspot.com)

En la actualidad, existe un fuerte interés en el estudio de los polímeros sintéticos ya que son materiales de grande aplicación en infinidad de artículos de uso diario, además de que sus propiedades son muy variadas. Sin embargo, existen polímeros naturales que son igualmente importantes porque constituyen la clave de algunas de las características especiales de los materiales poliméricos sintéticos.

1.5.2 Clasificación del polipropileno.

El intentar clasificar a los polímeros dentro de diferentes categorías es una tarea trivial, aunque una forma común de agruparlos es dentro de familias con características determinadas. De esta forma, los polímeros suelen clasificarse:

- Por su origen
- Por su arquitectura molecular
- Por su composición química

Por su origen, los polímeros se subdividen en naturales y sintéticos. Young (1981) agrupa a los polímeros sintéticos en termoplásticos, termofijos y hules, según se muestra en la siguiente clasificación, **Ilustración 4**.

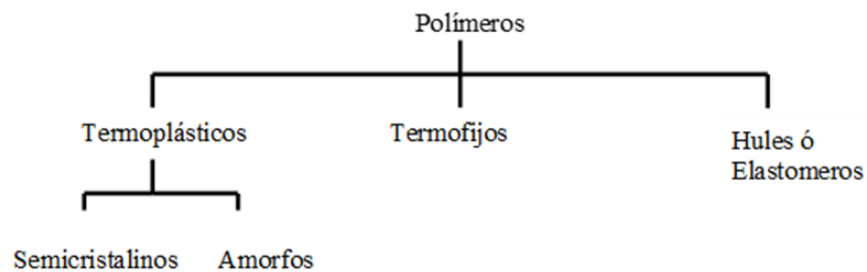


Ilustración 4 Diagrama de clasificación de los polímeros sintéticos (Fuente: Young, 1981)

Los termoplásticos son aquellos materiales que pueden fundir y hacerse fluir mediante la aplicación de calor. La habilidad de estos polímeros para cristalizar depende, entre otros factores, de la regularidad de la cadena, del grado de ramificaciones y de su rigidez. Cabe mencionar que el más del 80% de los polímeros de ingeniería pertenece a esta categoría. Por su arquitectura molecular, existen moléculas de polímeros de tres tipos: lineales, ramificadas y reticuladas.

Por su composición química, los polímeros se dividen en homopolímeros y copolímeros. Los copolímeros difieren de los homopolímeros en que su cadena está constituida por más de un tipo de monómero. Los copolímeros pueden ser de cuatro tipos: al azar, alternantes, de bloque y ramificados, como se ve en el siguiente

Ilustración 5:

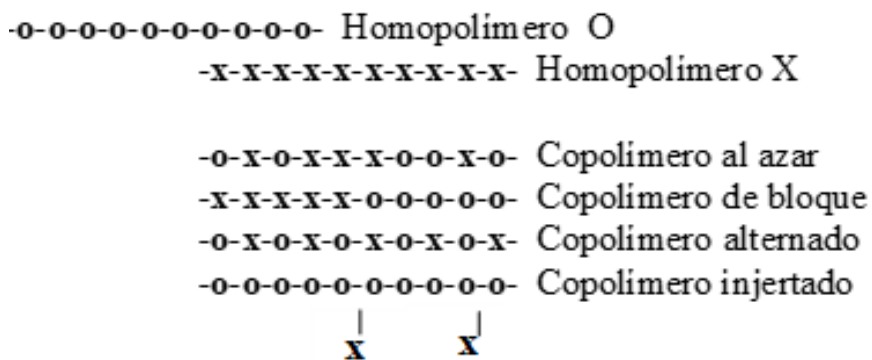


Ilustración 5 Esquema de los distintos tipos de homopolímeros y copolímeros (Fuente: Young, 1981)

1.5.3 Tipos de peso molecular y su distribución.

- **Peso Molecular Promedio y su Distribución.**

Los polímeros están compuestos por mezclas de macromoléculas de diferentes tamaños. Esta distribución de pesos moleculares se debe a la misma naturaleza estadística del proceso de polimerización. (Dostal, 1935) Debido a esto el peso molecular se tiene que expresar en valores promedio. Existe una distribución de tamaños moleculares y se recurre a diferentes métodos estadísticos para encontrar un peso molecular promedio. Los dos promedios más importantes son el peso molecular promedio numérico, M_n y el peso molecular promedio en peso, M_w . Además, para poder comprender las propiedades físicas, reológicas y mecánicas de un polímero, así como su comportamiento de cristalización y fusión, se requiere de una descripción completa de su distribución de pesos moleculares. A excepción de la Cromatografía de Permeación de Geles

(GPC), las técnicas experimentales para la determinación de peso molecular permiten obtener solamente uno de los promedios de pesos moleculares de la distribución (Sperling, 1992). Estos promedios se definen en términos del peso molecular de una fracción i (M_i) y el número de moles n_i ó la fracción w_i que le corresponde a dicha fracción. Los pesos moleculares promedio están definidos por las siguientes ecuaciones:

- **Peso Molecular Promedio Numérico (M_n).**

$$M_n = (\text{Peso Total del sistema}) / (\text{Moléculas en el sistema})$$

El Peso molecular Promedio M_n se determina mediante métodos experimentales que cuentan el número de moléculas de polímero en una muestra de polímero. Los métodos para medir M_n son aquellos que miden las propiedades coligativas de las soluciones: reducción de la presión de vapor (osmometría de presión de vapor), depresión del punto de congelación (crioscopía), elevación del punto de ebullición (ebullimetría) y presión osmótica (osmometría de membranas). Las propiedades coligativas son las mismas para moléculas pequeñas y grandes cuando se comparan soluciones a la misma concentración molar (fracción molar).

En términos de cualquier población, ver **Ecuación 1**

Ecuación 1 Peso Molecular Promedio numérico

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i}{\sum w_i / M_i}$$

Donde:

n = Número de moléculas.

M = Diámetro de las moléculas.

W = El peso de las especies con un peso molecular de M_i

Además, M_n es muy sensible a la concentración de las especies de bajo peso molecular.

- **Peso Molecular Promedio en Peso.**

Está basado en el peso molecular de la mayoría de las moléculas, y se ve afectado notablemente por las moléculas más pesadas.

Ecuación 2 Peso molecular promedio en peso

$$M_Z = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

Donde:

W_i = Fracción en peso de moléculas con un peso M_i

- **Peso Molecular Promedio Z.**

Ecuación 3 Peso molecular promedio z

$$M_{Z+1} = \frac{\sum n_i M_i^4}{\sum n_i M_i^3} = \frac{\sum w_i M_i^3}{\sum w_i M_i^2}$$

- **Peso Molecular Promedio Viscoso.**

Ecuación 4 Peso molecular promedio viscoso

$$M_v = \left[\frac{\sum n_i M_i^{1-\alpha}}{\sum n_i M_i} \right]^{1/\alpha} = \left[\frac{\sum w_i M_i^\alpha}{\sum w_i} \right]^{1/\alpha}$$

Para calcular este último peso molecular promedio, debe conocerse el exponente ALFA de la ecuación denominada Mark-Houwink, la cual relaciona la viscosidad intrínseca $[\eta]$ con el peso molecular de acuerdo con la **Ecuación 5**:

Ecuación 5 Viscosidad Intrínseca

$$[\eta] = K M^a$$

En esta ecuación tanto α como K son constantes que se determinan experimentalmente. Existe un peso molecular adicional denominado peso molecular pico (M_p), el cual corresponde al máximo de la distribución de pesos moleculares. Este tiene la ventaja de ser un valor puntual y no un promedio.

En cuanto a las propiedades del polímero asociadas con cada uno de los promedios de pesos moleculares, se ha encontrado que el peso molecular promedio numérico (M_n) correlaciona con el esfuerzo a la tensión y con la resistencia al impacto, el peso molecular promedio en peso (M_w) se asocia con la fragilidad, mientras que el peso molecular promedio z (M_z) está relacionado con la flexibilidad y la dureza. Los valores de M_n y M_w determinados por GPC son valores relativos. Para obtener sus valores absolutos es necesario recurrir a métodos como la presión osmótica para el cálculo de M_n , o bien la dispersión de luz para el caso de M_w (Sperlin, 1992). El peso molecular promedio pico (M_p) se determina únicamente mediante GPC y se encuentra aproximadamente a la mitad entre M_w y M_n .

La amplitud de la distribución de pesos moleculares se denomina generalmente índice de polidispersión, M_w / M_n . El valor de este índice da una idea del ancho de la distribución para una muestra polidispersa en el cual existen un rango de longitudes de cadenas moleculares. En la **Ilustración 6** se muestra una distribución de pesos moleculares típica con sus correspondientes promedios de peso molecular.

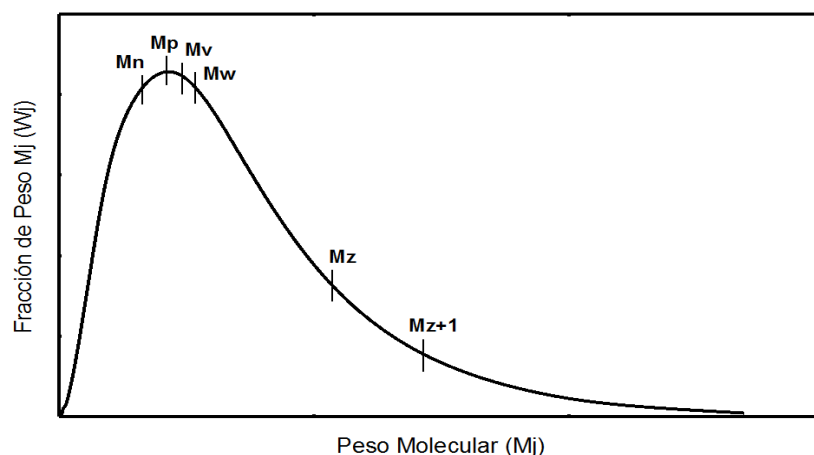


Ilustración 6 Representación gráfica de distribución de pesos moleculares y pesos moleculares promedio (Fuente: tecnologiadelosplasticos.blogspot.pe)

1.5.4 Índice de Fluidez MFI.

En los últimos años, los sistemas de polimerización les han otorgado versatilidad a los polipropilenos incrementando sus rangos de procesamiento y aplicaciones comerciales. Una de las herramientas más utilizadas para controlar las propiedades reológicas y calidad de las resinas termoplásticas es el Índice de Fluidez (Melt Flow Index, MFI). El MFI ha sido aceptado como una muestra de las habilidades de una resina para fluir. Como regla general, altos valores de MFI producirán una mejor fluidez en un polímero. Sin embargo, es importante conocer la uniformidad de un flujo o la tasa de flujo, y otras propiedades reológicas puede ser determinadas mediante un plastómetro. Esta herramienta permite determinar y cuantificar las relaciones entre la tasa de flujo, viscosidad y el MFI en diferentes termoplásticos. Algunos autores han relacionado el MFI con propiedades intrínsecas de los polímeros como peso molecular o densidad y propiedades mecánicas, térmicas o estéticas de los polímeros o sus mezclas.

La mayoría de los fabricantes de resinas de polipropileno proveen los valores de MFI de sus resinas vírgenes -sin procesar-, sin embargo, no se realiza ninguna medición del MFI en polímeros reprocesados, mezclados o reciclados que permite optimizar y disminuir el efecto del procesamiento en las propiedades reológicas o finales de un producto procesado.

El Plastómetro utilizado para obtener los valores MFI es basado en el modelo simple Newtoniano o Ley de Pouseille. Los resultados obtenidos por el platómetro de los polietilenos procesados y sin procesar se compararon con los datos del modelo de Rohlfin y Janzen (R-F). Una solución analítica de este modelo es el siguiente:

El cálculo de MFI a 230°C/2.16Kg de diferentes polipropilenos sin procesar y procesados por extrusión a condiciones de procesamiento normalmente utilizados por la industria. Los cambios en las propiedades reológicas de un polímero dependen principalmente de cuatro factores:

- Tasa del cortante.
- Temperatura.
- Peso Molecular.
- Presión.

De esta manera cambios en estas variables significarían efectos en las condiciones de procesamiento (Cedeño, 2006).

El reómetro capilar es un instrumento que se utiliza para la determinación de las propiedades de flujo de materiales termoplásticos en estado fundido. Este equipo opera a velocidades de corte entre 10 y 10000 1/seg y cubre el intervalo de velocidades de corte que se presentan en procesos de extrusión e inyección y proporciona información en forma gráfica de cómo varia la viscosidad de la materia conforme se incrementa la velocidad de corte. Este tipo de determinaciones proveen una mayor información del comportamiento del material que el índice de fluidez.

De esta forma, el índice de fluidez se puede considerar un punto de la curva de comportamiento del material fundido y que por ese punto pueden pasar muchas curvas, por esta razón se recomienda que además de la determinación del índice de fluidez en forma más espaciada se determine el comportamiento del material en estado fundido por reometría capilar. La **Ilustración 7** muestra el equipo convencional para determinar el Índice de fluidez (plastómetro).

Método: Las determinaciones del Índice de fluidez se realizaron con la finalidad obtener los valores de los materiales pellet y fibra virgen y regenerada después de ser repeletizadas. Así mismo, se comparan cada uno de estos valores para así poder tener más información de cómo se comporta el material de reología controlada, pero sobre todo para tener información respecto al tiempo de residencia del material a esa temperatura, ya que este parámetro es de mucha utilidad en el modelo matemático. Se utilizó para la realización de esta experimentación la norma de ASTM D 1238.

Equipo: El reómetro capilar consiste de un cilindro con calentamiento electrónico, en cuyo extremo inferior se coloca un dado capilar, a través del cual se hace pasar el plástico fundido. El pistón viaja a velocidad constante, forzando al plástico a pasar a través del capilar y se mide la fuerza que se necesita aplicar al pistón para lograr la velocidad seleccionada **Ilustración 7**

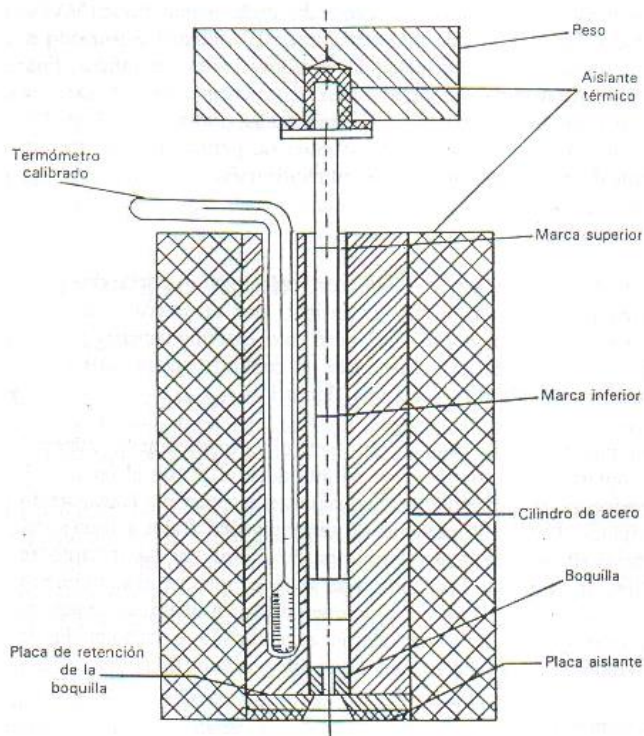


Ilustración 7 Equipo para determinar Índice de Fluidez – Plastómetro (Fuente: Tesis R. Mares,2012)

1.5.5 Propiedades Reológicas.

1.5.5.1 Propiedades Térmicas y termodinámicas.

El conocimiento de que toda materia está formada por moléculas proporciona una base microscópica para la termodinámica. Así, las teorías de cristalización de macromoléculas, por ejemplo, se basan en proponer principios termodinámicos y ecuaciones que expliquen la morfología y orientación de los cristales poliméricos.

De todo esto, se sabe que el movimiento de las moléculas de los polímeros para llegar a lo que se conoce como cristalinidad u orden en el estado sólido, no se inicia en la temperatura de fusión (T_m). Este movimiento se observa a una temperatura más baja, que es la temperatura de transición vítrea (T_g). Entonces, las propiedades térmicas de los polímeros se determinan con el movimiento molecular hasta llegar a un estado de mínima energía que eventualmente dará lugar al estado cristalino.

La transición vítrea ocurre a una temperatura T_g y es el punto de partida para la explicación de la cristalinidad. Aquí se inicia el movimiento molecular y es donde la estructura de las cadenas enmarañadas se congela de tal manera que se restringe mucho el movimiento macromolécula. Es como si pedazos de hilo flexibles se volvieran alambres rígidos. Como todos los vidrios, dichos polímeros son amorfos y se llegan a comportar como materiales frágiles y duros. Todo esto ocurre porque diferentes tipos de estructura supramolecular contribuyen a diferentes movimientos relativos en los elementos estructurales. De todo esto, si se establecieran límites para la cristalización, de un lado estaría T_m (Temperatura de fusión) y del otro T_g (temperatura de transición vítrea). Entre estos dos puntos extremos, el polímero sufre considerables cambios en su forma física, propiedades mecánicas y termodinámicas. De aquí que algunas propiedades termodinámicas de los polímeros como calor específico, calor de fusión y conductividad térmica sean medibles para prácticamente cualquier condición de procesamiento. La termodinámica clásica se puede utilizar para el cálculo de todas estas variables. (Harris & Ahmed, 1982)

1.5.5.2 Historia del Polipropileno.

La alta temperatura, el gran esfuerzo mecánico y la presencia de trazas de oxígeno al que se somete el polipropileno en su extrusión, ocasionan un cambio brusco en su estructura molecular llevándolo a una relativa degradación por el rompimiento de las cadenas de manera que se ve afectado sus propiedades físicas y ópticas. (J. Tocháček, 2014). El polipropileno es un material termoplástico que nació en 1954 y 10 años después se convirtió en uno de los principales plásticos mundiales por sus excelentes propiedades como la alta rigidez, su baja densidad, su alta transparencia, su alta resistencia al impacto, su gran capacidad de ser reciclado y su relativo bajo costo frente a otros plásticos, haciéndolo muy atractivo en el sector industrial. Adicionalmente según IHS Chemical North American Propylene Study, se estima que la demanda del polipropileno que actualmente se ubica en 90 millones de toneladas anuales, crecerá a 130 millones, incursionando en amplios sectores industriales como la industria alimenticia, la industria de envases rígidos, la industria automotriz, de construcción, médica e higiene personal, agrícola y para el hogar entre otras, y en diseños de uso en su ciclo de vida de corto y largo periodo. (Ogawa, 2013)

En 1954 el Italiano G. Natta, siguiendo los trabajos elaborados por K. Ziegler en Alemania, desarrolló un catalizador estereoespecífico con el que era posible obtener polipropileno de estructura regular denominada Isotáctico, en la cual, el polímero tiene un alto grado de ordenamiento y

cristalinidad. Cabe mencionar que este presenta buenas propiedades mecánicas y resistencia térmica. Este material también se conoció como polipropileno homopolímero y a pesar de que tenía excelentes propiedades físicas, no cubría otras como la resistencia al impacto. En la década de los 60 s se desarrolló un polipropileno copolímero, formado por etileno y propileno, en la cual este posee mayor resistencia al impacto y mantiene las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de un homopolímero. Así surgieron grados modificados que contienen cargas como fibra de vidrio, carbonato de calcio, etc.

Debido a que la estructura del polipropileno homopolímero es semicristalina, es decir que no es transparente, los fabricantes del polímero desarrollaron el polipropileno Random Clarificado que combina las propiedades del polipropileno normal con una excelente transparencia. En 1976 Hans Sinn y Walter Kaminsky de la Universidad de Hamburgo, descubrieron que un metaloceno podía actuar como catalizador eficiente en polimerización de etileno. Debido a que el interés en el área del polipropileno no había decaído y se necesitaba un catalizador en donde se ejerciera un control completo, los trabajos de metalocenos siguieron orientados en esta área. En 1984 Kaminsky y Hans Brintzinger de la Universidad de Constanza, Alemania obtuvieron metalocenos de alta actividad química y selectividad. Algunos se especializaron para producir polipropileno isotáctico y otros para polipropileno sindiotáctico. Este último aún no se conoce comercialmente. En la última década, Cheng y colaboradores han estado haciendo investigación en el área de la fibra bajo la influencia de polipropilenos de reología controlada, lo que implica un desarrollo más para la industria del plástico y del polipropileno en específico. (Cheng, 1999.)

La alta temperatura, el gran esfuerzo mecánico y la presencia de trazas de oxígeno al que se somete el polipropileno en su extrusión, ocasionan un cambio brusco en su estructura molecular llevándolo a una relativa degradación por el rompimiento de las cadenas de manera que se ve afectado sus propiedades físicas y ópticas. (J. Tocháček, 2014)

El polipropileno es un material termoplástico que nació en 1954 y 10 años después se convirtió en uno de los principales plásticos mundiales por sus excelentes propiedades como la alta rigidez, su baja densidad, su alta transparencia, su alta resistencia al impacto, su gran capacidad de ser reciclado y su relativo bajo costo frente a otros plásticos, haciéndolo muy atractivo en el sector industrial. Adicionalmente según IHS Chemical North American Propylene Study, se estima que la demanda del polipropileno que actualmente se ubica en 90 millones de toneladas anuales, crecerá

a 130 millones, incursionando en amplios sectores industriales como la industria alimenticia, la industria de envases rígidos, la industria automotriz, de construcción, medica e higiene personal, agrícola y para el hogar entre otras, y en diseños de uso en su ciclo de vida de corto y largo periodo. (Ogawa, 2013)

Algunas aplicaciones: A partir de los diferentes procesos industriales se pueden producir muchos productos de polipropileno, estos productos varían de acuerdo a la longitud de las cadenas del polímero (peso molecular), y de su polidispersidad de los comonomeros eventualmente incorporados. Estas características básicas definen las propiedades de los materiales y sus aplicaciones finales. Se tienen una gran diversidad de productos producidos con esta poliolefina y así también una gran variedad en las aplicaciones:

- Autopartes.
- Baldes.
- Recipientes.
- Botellas.
- Muebles.
- Juguetes.
- Películas para envases de alimentos.
- Fibras y filamentos.
- Bolsas y bolsones.
- Fondo de alfombras.
- Pañales, toallas higiénicas, ropa.

1.5.5.3 Estructura química del polipropileno.

El propileno, se obtiene como subproducto del craqueo de petróleo. Se diferencia del etileno porque en él existe un grupo metilo unido a uno de los átomos de carbono. Su estructura es la siguiente

Ilustración 8:

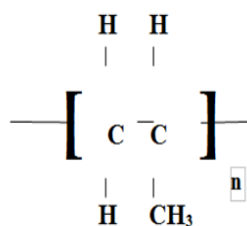


Ilustración 8 Estructura del polipropileno (Fuente: textoscientificos.com)

1.5.6 Proceso de Degradación.

El polipropileno es un polímero relativamente estable cuando se calienta en ausencia de oxígeno. Sin embargo, cuando existe oxígeno en el medio el polímero tiende a degradarse térmicamente.

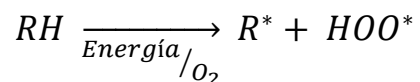
La degradación termoxidativa del polipropileno es una reacción en cadena que puede ser iniciada tanto por efecto de temperatura como por acción de la luz, ambos en presencia de oxígeno.

La reacción de degradación del polipropileno puede ser promovida por catalizadores metálicos especiales, o bien contrarrestada por compuestos químicos conocidos como antioxidantes y estabilizadores UV. En términos generales, para que inicie el proceso de degradación bajo la influencia del calor, se requiere la presencia de oxígeno y una alta temperatura.

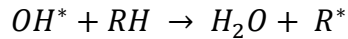
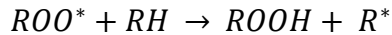
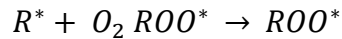
Como cualquier reacción en cadena, la degradación del Polipropileno consta de tres etapas básicas que son: Iniciación, Propagación y Terminación.

El esquema de reacción más aceptado es el siguiente (Cheng, 1999.)

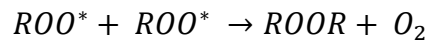
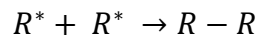
Iniciación



Propagación



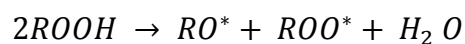
Terminación



En la reacción de iniciación, el RH se refiere a la molécula de polipropileno, R^* al radical libre, ROO^* a radicales de peróxido y $ROOH$ a hidroperóxidos. Una vez que el radical libre se genera, puede reaccionar con otras moléculas de polipropileno o moléculas de oxígeno muy rápidamente.

La reacción de radicales libres con la molécula de oxígeno ocurre casi instantáneamente, por lo que prácticamente no se necesita ninguna energía de activación. La reacción en cadena en su etapa de terminación es posible por la acción de dimerización o desproporción de radicales libres activos. Sin embargo, debido a la alta reactividad de estos radicales, tales efectos ocurren cuando la degradación del polipropileno sucede por efectos ya sea de temperatura o de acción de la luz.

Como la concentración de peróxidos en el sistema aumenta, estos comienzan a descomponerse y ocurre un nuevo ciclo de reacción:



La producción de radicales libres en los peróxidos, es otro de los fenómenos que ocurren en paralelo con la degradación del polímero, éste es un fenómeno lento, pero que es acelerado por efectos del calor, la luz e impurezas de catalizadores metálicos en el polímero. Así, por a la acción de estos agentes, los nuevos ciclos de reacción se comienzan por R^* , ROO^* y OH^* , que reaccionan con RH del polímero y oxígeno del aire.

Como resultado de la oxidación del polipropileno, como en cualquier otro material plástico se obtiene una disminución en el peso molecular, la viscosidad de fundido y la viscosidad intrínseca del polímero. También se ven alterados la distribución del peso molecular y los grupos carbonilo, y la resistencia a la tensión del producto se debilita.

De todo esto se tiene que la degradación del material se incrementa de acuerdo al número de historias térmicas. En la práctica, para evitar la degradación total del material se agregan pequeñas cantidades de antioxidantes adecuados (0.1-1%) como protectores en la elaboración y uso del polímero en plásticos. Esto se discutirá a detalle en la sección sobre estabilización del propileno.

1.5.6.1 Factores que originan la degradación.

La degradación del propileno se inicia por reacciones que rompen las cadenas moleculares. Los tipos de descomposición del propileno son:

- Térmica-Oxidativa.
- Mecánica.
- Fotoquímica.
- Por Radiación Química.
- Biológica.
- Química.
- **Degradación Térmica.**

Se presenta cuando el propileno es expuesto a elevadas temperaturas, originando cambios químicos en la estructura del material. Los procesos de transformación de resina de polipropileno en producto terminado implican un proceso eventual de degradación del material por efecto de altas temperaturas.

- **Degradación Mecánica.**

Se lleva a cabo por los efectos macroscópicos que producen los esfuerzos de cizalla; éstos generan calor de fricción, iniciando el rompimiento de cadenas. La degradación mecánica se controla con la velocidad del husillo, hablando de procesamiento industrial en términos de extrusión.

- **Degradación Fotoquímica.**

La irradiación de luz ultravioleta o visible al polímero origina cambios físicos y químicos, ya que se inician reacciones fotoquímicas. Para que se lleve a cabo la fotodegradación es importante la absorción de cromóforos; en los rayos UV se inicia con longitud de onda de 400 nm.

- **Degradación por Radiación Química.**

Esta se efectúa cuando se expone al polímero a una radiación de energía electromagnética como son los rayos X o rayos gamma, o por radiación de partículas como electrones o neutrones. A este tipo de exposición sólo muy pocos plásticos resisten, por este motivo no todos los materiales se pueden esterilizar.

- **Degradación Biológica.**

Se basa en el ataque de enzimas al polímero que se lleva a cabo por un proceso químico, donde el carbono del plástico sirve como alimento a los microorganismos.

- **Degradación Química.**

Se refiere estrictamente a los cambios que se producen cuando el propileno tiene contacto con ácidos, bases, solventes y gases reactivos. En la industria de transformación del propileno, las dos formas de degradación que se generan durante el procesamiento son la térmica y la mecánica.

Estabilización.

En la sección dedicada a la descripción de las propiedades químicas se mencionó que el polipropileno sufre degradación por oxidación térmica o por la acción de la luz. Sin la debida estabilización, el producto se oxidará rápidamente o se degradará de otro modo a las temperaturas de elaboración.

Para evitar todo esto hay que mezclar al polímero con otros ingredientes, los cuales tienen varios fines. Los procesos para mezclar también brindan una oportunidad de modificar la forma física del propileno para que se maneje fácilmente en la etapa de transformación final de preparación, pero el propósito principal es el de la introducción de aditivos. Los aditivos son necesarios por dos razones: la primera es que algunas veces son requeridos para modificar las propiedades del material, por ejemplo, haciéndolo más duro o más flexible o más barato. La segunda es que, con frecuencia, es importante evitar la degradación del propileno cuando se use o durante su tratamiento o en ambos casos por medios de aditivos estabilizadores y/o antioxidantes.

El polipropileno, al igual que los demás polímeros, necesita de aditivos para incrementar la facilidad de procesamiento y mejorar sus propiedades, obteniéndose nuevas aplicaciones. Los aditivos que más comúnmente se utilizan para el polipropileno son:

- Lubricantes.
- Absorbentes de Luz Ultravioleta.
- Agentes nucleantes.
- Antioxidantes.
- Retardantes a la Flama.
- Modificadores de impacto.
- Protectores.

Los absorbentes de Luz Ultravioleta, evitan la degradación de los plásticos causada por la radiación ultravioleta proveniente de la luz solar. El polipropileno es el más sensible de las poliolefinas y se usa para esto lo que son fosfitos, fosfatos y benzotriazoles.

Los antioxidantes proporcionan estabilidad térmica al polipropileno dependiendo del grado del material. Actualmente se formulan grados especiales que ya están estabilizados y retardan la oxidación del polipropileno.

El lugar donde se lleva a cabo la oxidación del polipropileno es en el átomo de “hidrógeno terciario”. La configuración electrónica de este lugar facilita la pérdida inmediata de este hidrógeno y, entonces, se produce la oxidación. Luego sigue una serie de reacciones que provocan finalmente la escisión de la cadena. Cada vez que se produce la escisión, la cadena se acorta, y disminuyen las propiedades. La función de los aditivos antioxidantes es contrarrestar el ataque oxidante, impidiendo químicamente la serie de reacciones que conducen a la escisión. Los antioxidantes son necesarios para evitar la oxidación durante el proceso de fabricación y, también, para proteger la estructura del polímero durante la vida útil del producto. En los procesos de fabricación, los polímeros a menudo están expuestos a condiciones bastante severas de temperatura y corte, lo cual favorece el ataque del oxígeno. Sin protección sería imposible obtener satisfactoriamente producto final de polipropileno, ya que sería inaceptable la pérdida de ciertas características.

1.5.7 Resinas de Reología controlada.

Dentro de los nuevos desarrollos de resinas de polipropileno, se encuentran los llamados de reología controlada (CR-PP). El concepto de polímeros de reología controlada se refiere a los polímeros en los cuales la estructura o composición de estos se ha modificado para mejorar la respuesta del material durante su procesamiento en el estado fundido. El polipropileno, como muchas poliolefinas presenta una distribución de pesos moleculares relativamente amplia después de su polimerización. Aquí es donde tiene importancia la reología controlada en un sentido de aplicación comercial para el desarrollo de polímeros con una distribución de pesos moleculares estrecha. Estos materiales se pueden preparar de diferentes maneras, cada una de las cuales aprovecha la propiedad del polipropileno de ser más propenso a ser atacado en sus moléculas de mayor peso molecular durante la degradación termoxidativa.

Las resinas de reología controlada han demostrado su utilidad en una variedad de procesos comerciales. Por ejemplo, en la manufactura de fibras y ciertos tipos de películas, los polipropilenos de reología controlada eliminan inestabilidades de procesamiento tales como la “resonancia de estirado” (draw resonance), el cual limita las velocidades de producción y afecta la

calidad del producto. Otra aplicación importante de resinas con la distribución de pesos moleculares estrecha ocurre durante el proceso de moldeo por inyección, en el cual una resina de reología controlada fluye más fácilmente que lo que haría una resina convencional. En este caso las temperaturas y las presiones de moldeo generalmente se pueden reducir, y las dificultades de procesamiento asociada con cambios en los patrones de flujo pueden ser evitados, por ejemplo, moldes inyectados de pared delgada. (Raymond, 1999)

Es así como la reología es la propiedad más importante para el procesador, y mientras que la morfología es lo que determina las propiedades físicas requeridas para el producto final plástico. En gran medida, la morfología resulta en buena forma de las interacciones proceso-material, y la reología juega un papel muy importante en esas interacciones. Sin embargo, existen también propiedades fundamentales del polímero (tales como su comportamiento de cristalización) las cuales están relacionadas en forma indirecta a la reología. Esta misma propiedad tiene más efecto sobre la morfología que sobre las propiedades físicas.

El concepto de pesos moleculares es importante conocerlo debido a que de ahí se originará una relación indirecta con el índice de fluidez, esto ya que el modelo cinético revisado se encuentra en términos de pesos moleculares; sin embargo, por ser un análisis costoso y en la mayoría de las industrias no cuentan con un equipo para medirlo se llevará al modelo a terminología de índice de fluidez. Ver la **Ilustración 9** siguiente:

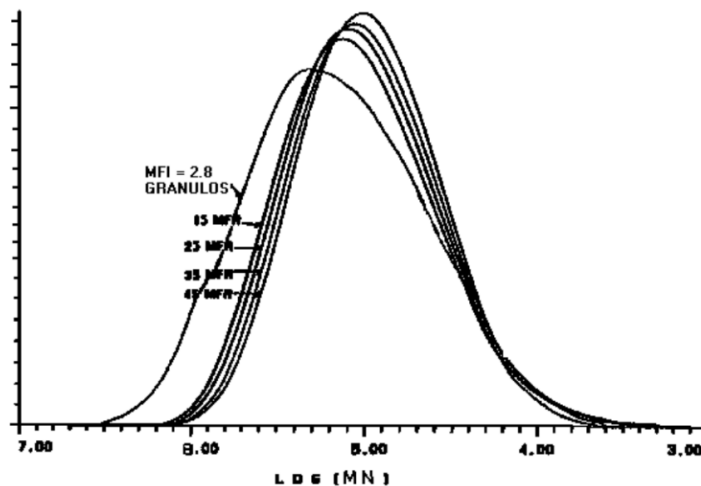


Ilustración 9 Distribución de pesos moleculares típicos en un proceso para obtener polipropileno de reología controlada (Fuente: Tesis R. Mares,2012).

1.5.8 Fundamento del Proceso

El proceso de estirado de Fibras es una operación de extrusión que ha sido estudiada por científicos e ingenieros desde su existencia en la industria de fibras sintéticas. Los estudios relacionados con fibras de polipropileno forman tan solo una pequeña parte del estudio de estirado de fibras sintéticas. Para poder explicar bien este fenómeno, es necesario definir primeramente lo que es la extrusión. Por extrusión de plásticos se entiende la fusión y transporte continuo o periódico de plásticos a través de un dado de sección transversal determinada.

En un proceso de estirado de fibras, se transforma un polímero fundido en filamento mediante su extrusión a través de un capilar y aplicando simultáneamente una fuerza al extruido. Conforme el extruido se adelgaza o se hace más fino, éste solidifica bajo condiciones de enfriamiento y se transforma en filamento. Esta solidificación implica cambios irreversibles en muchas características estructurales del material tales como la orientación molecular y la cristalinidad. El desarrollo de la microestructura a su vez determina la procesabilidad de la fibra hilada y sus propiedades mecánicas finales. (Harris & Ahmed, 1982) Como lo muestra la **Ilustración 10**:

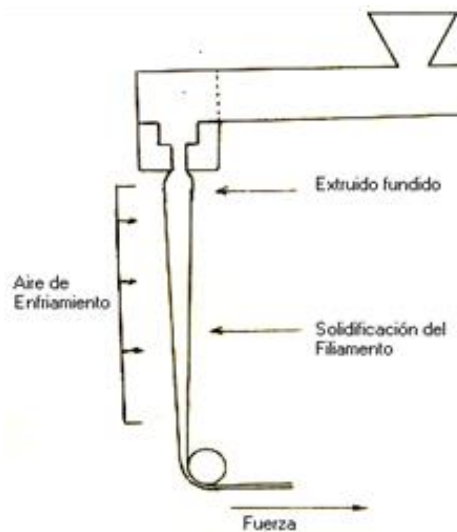


Ilustración 10 Proceso de estirado de fibras de polipropileno (Fuente: Tesis R. Mares,2012).

En un proceso de estirado de fibras se puede tratar de optimizar alguna propiedad o atributo del producto plástico final mediante el correcto entendimiento del proceso y la materia prima.

La transformación de un polímero fundido atenuado a un polímero sólido es uno de los elementos más importantes en el proceso de la formación de las fibras. La solidificación involucra cambios irreversibles de características microestructurales del material, tales como orientación molecular y cristalinidad. La velocidad y el avance de estos cambios depende de diferentes variables las cuales incluyen parámetros termodinámicos comunes (tales como la temperatura), así como las características estructurales instantáneas en estados de no equilibrio, como el grado de cristalinidad, orientación molecular, grado de agregación de cristales, densidad de enlaces intermoleculares, etc.

La dinámica, cinemática y las variables estructurales que determinan todas las características macroscópicas del sistema de hilado son función de la posición en la trayectoria de hilado. Por todo lo anterior, un tratamiento riguroso del proceso traducido a ecuaciones matemáticas sería demasiado complejo.

Hasta la fecha no existe un tratamiento completo de la solidificación y mecanismo de la deformación estructural para el proceso de estirado de fibras. Sin embargo, en los últimos años se han reportado aproximaciones completas sobre el tema. (R. Raff, 1975)

1.5.9 Metodología Experimental.

El Diseño de Experimentos tuvo su inicio teórico a partir de 1935 por Sir Ronald A. Fisher, quién sentó la base de la teoría del Diseño Experimental y que a la fecha se encuentra bastante desarrollada y ampliada. Actualmente las aplicaciones son múltiples, especialmente en la investigación de las ciencias naturales, ingeniería, laboratorios y casi todas las ramas de las ciencias sociales.

La experimentación proporciona los datos experimentales, en contraste con los datos de la observación; los datos de la observación se representan como su nombre lo dice por observaciones de las unidades elementales de una población o de una muestra, y no deben ser cambiados ni modificados por ningún intento de parte de un investigador en el transcurso de la observación.

Pasos al planear un experimento:

El método científico sugiere que en el planteamiento de la experimentación se debe tener presente las siguientes etapas:

- a. Definir el problema: En esta etapa se debe determinar los antecedentes, importancia, objetivos, hipótesis a probar y revisión de la bibliografía.
- b. Planteamiento y diseño del experimento: En esta etapa se debe tener en cuenta el lugar de la ejecución del experimento, tamaño de la unidad experimental, número de repeticiones por tratamiento, equipos e instrumentos a utilizar y métodos de evaluación de los resultados.
- c. Ejecución del experimento.
- d. Recolección de los datos del experimento.
- e. Ordenamiento de la información experimental.
- f. Discusión de los resultados obtenidos.
- g. Análisis económico de los tratamientos que se probaron y utilidad práctica.
- h. Conclusión final y recomendación.

Diseño del Experimento.

Este término se utiliza para planear un experimento de manera que se pueda obtener la información pertinente a un determinado problema que se investiga y así tomar decisiones correctas.

El diseño adecuado del experimento es una etapa fundamental de la experimentación, que permite el suministro correcto de datos a posteriori, los que a su vez conducirán a un análisis objetivo y con deducciones válidas del problema.

Propósito de un Diseño experimental.

El propósito de un diseño experimental es proporcionar métodos que permitan obtener la mayor cantidad de información válida acerca de una investigación, teniendo en cuenta el factor costo y el uso adecuado del material disponible mediante métodos que permitan disminuir el error experimental.

Tratamiento.

Los tratamientos vienen a constituir los diferentes procedimientos, procesos factores o materiales y cuyos efectos van a ser medidos y comparados.

El tratamiento establece un conjunto de condiciones experimentales que deben imponerse a una unidad experimental dentro de los diseños del análisis.

Testigo.

El testigo es el tratamiento de comparación adicional, que no debe faltar en un experimento; la elección del tratamiento del testigo es de gran importancia en cualquier investigación, este se constituye como referencial del experimento y sirve para la comparación de los tratamientos en prueba.

Unidad Experimental.

La unidad experimental, es el objeto o espacio al cual se aplica el tratamiento y donde se mide y analiza la variable que se investiga.

Principios básicos del Diseño Experimental.

Los principios básicos del diseño de experimentos son: repetición, aleatorización y control local.

Repetición: Viene a ser la reproducción o réplica del experimento básico (asignación de un tratamiento a una unidad experimental). Las principales razones por las cuales es deseable la repetición son: Primero por que proporciona una estimación del error experimental, siendo tal estimación confiable a medida que aumenta el número de repeticiones y segundo permite estimaciones más precisas del tratamiento.

Aleatorización: Consiste en la asignación al azar de los tratamientos en estudio a las unidades experimentales con el propósito de asegurar que un determinado tratamiento no presente sesgo. Por otro lado, la aleatorización hace válidos los procesos de inferencia y las pruebas estadísticas.

Control local (Control del error experimental): Consiste en tomar medidas dentro del diseño experimental para hacerlo más eficiente, de tal manera que pueda permitir la reducción del error experimental y así hacerla más sensible a cualquier prueba de significación.

Transformación de datos.

La razón principal de la transformación de datos es que de llevarse a cabo un análisis estadístico con resultados que no cumplan con los supuestos acerca del modelo estadístico, se puede llegar a una conclusión equivocada.

Un cambio de escala puede variar la media y la varianza de la variable, así como su relación con respecto a otras variables. La forma de la distribución de una variable cambia con la escala. Mediante una transformada adecuada puede conseguirse que una variable que no se distribuye normalmente pase a tener una distribución casi normal. Las poblaciones con varianzas desiguales pueden convertirse en homocedásticas (varianzas homogéneas) mediante una transformada apropiada.

Coefficiente de Variabilidad.

Es una medida de variabilidad relativa (sin unidades de medida) cuyo uso es para cuantificar en términos porcentuales la variabilidad de las unidades experimentales frente a la aplicación de un determinado tratamiento. En experimentación no controlada (condiciones de campo) se considera que un coeficiente de variabilidad mayor a 35% es elevado por lo que se tiene que tener especial cuidado en las interpretaciones y conclusiones, en condiciones controladas (laboratorio) se considera un coeficiente de variabilidad mayor como elevado (aspgen, s.f.).

1.6 Hipótesis

Las hipótesis propuestas para este proyecto son:

1.6.1 Hipótesis: Es posible predecir el comportamiento y las propiedades como la distribución de pesos moleculares y el índice de fluidez del polipropileno mediante el modelo cinético de la degradación controlada propuesto en este proyecto, considerando la reacción reactiva de degradación por temperatura.

1.6.1.1 Hipótesis alterna: Es posible predecir solo parcialmente el comportamiento y algunas de las propiedades como la distribución de pesos moleculares y el índice de fluidez del polipropileno mediante el modelo cinético de la degradación controlada propuesto en este proyecto, considerando la reacción reactiva de degradación por temperatura.

1.7 Alcance

El proyecto en desarrollo tiene como alcance Desarrollar un Modelo predictivo del proceso de degradación controlada del polipropileno en un extrusor industrial, lo cual comprende el desarrollo de las ecuaciones a condiciones en que llegan a trabajar las empresas, en donde casi siempre el área de Desarrollos o Ingeniería debe realiza las pruebas, por lo que se pedirá ayuda a una empresa para generar las pruebas iniciales experimentales para poder validar el modelo, esto debido a que se pretende no impactar en los resultados económicos y de tiempo real de la producción de la empresa.

Los aspectos puntuales que comprende la investigación están referidos al desarrollo del modelo cinético-reológico del polipropileno considerando las ecuaciones de pesos moleculares promedio para ser utilizadas y transformadas mediante una relación matemática en términos de índice de fluidez, estos parámetros tendrán análisis experimental el cual será de apoyo para validar el modelo.

Los aspectos relacionados con el diseño de tornillo del extrusor, no se tomarán en cuenta en las ecuaciones de modelación.

Capítulo 2. Metodología para la generación del modelo cinético reológico para la simulación del proceso de degradación del polipropileno en un extrusor industrial.

Introducción al capítulo 2

En este capítulo se mostrará la metodología que se utilizará para la generación del modelo cinético reológico propuesto para la simulación del proceso de degradación del polipropileno en un extrusor industrial.

La **metodología** que se utilizará es la **EXPERIMENTAL**.

Es necesario contemplar en este proyecto temas importantes como: planeación y administración estratégica de los recursos económicos de tiempo, materia prima y mano de obra, el análisis experimental de acuerdo a la matriz de experimentos planeada, revisión de la bibliografía y sobre todo la adaptación del modelo reológico a los parámetros de índice de fluidez que cualquier empresa de polipropileno pueda utilizar y por su puesto el reportar las variables que se quieren predecir y controlar.

La metodología se divide en dos fases importantes las cuales son:

Fase 1: Identificación del Modelo Cinético Reológico. El objetivo del modelo matemático será describir teóricamente el proceso de degradación térmica del polipropileno, mediante una representación numérica en términos de distribución de pesos moleculares e índice de fluidez. La simulación de este modelo predecirá los posibles resultados con base a las variables involucradas.

Fase 2: Análisis Experimental para validación del Modelo propuesto. Los análisis experimentales mantienen un propósito el cual es tener la capacidad de reproducir los valores que se lograrán obtener del modelo matemático y validar que sean muy similares y que la desviación estándar sea menor al 5% ya que en este tipo de procesos son variabilidades aceptables.

En cada una de las fases se realizará investigación de las variables críticas y se llevará a cabo el desarrollo estratégico para lograr los objetivos planteados.

2.1 Fase 1: Desarrollo del Modelo Cinético Reológico.

Comprende:

Identificación de variables y/o características específicas del proyecto: Se desea identificar todas las variables que intervienen en el desempeño de las ecuaciones del modelo.

Diagnóstico de las variables del modelo: Revisar que todas las variables identificadas necesarias para generar el modelo se encuentren bien definidas y delimitadas.

Selección de modelo: De los modelos analizados se seleccionará el que convenga para generar la información necesaria para simular el comportamiento real del proceso de extrusión degradada de polipropileno en un extrusor industrial.

Adaptación del modelo a las características particulares del problema: Al revisar las condiciones de proceso en el que trabaja la empresa, se tienen condiciones particulares que se pondrán a consideración en el modelo propuesto con la finalidad de realizar las mejoras necesarias que sean óptimas para llevar a cabo el modelo.

Estas etapas se muestran en la **Ilustración 11**:

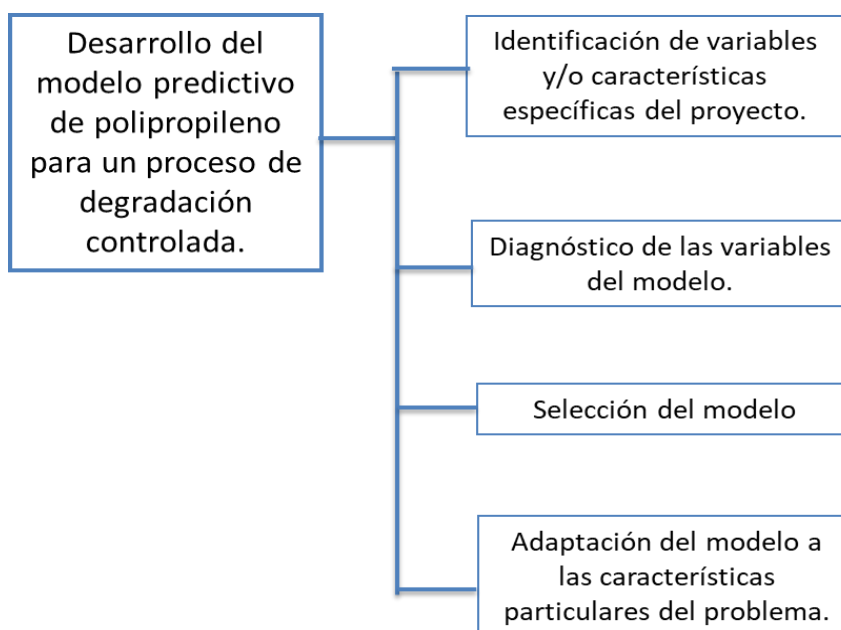


Ilustración 11 Diagrama de las etapas de la Fase 1 que comprende el desarrollo del modelo predictivo para PP, (Fuente: Elaboración propia)

2.1.1 Identificación de variables y/o características específicas del proyecto.

A continuación, se presenta el desarrollo de la primera etapa de la Fase 1: la identificación de las variables que son necesarias para el desarrollo del modelo matemático, así como la identificación de las características que se deben de tomar en cuenta para la elaboración de este trabajo.

Una propiedad con influencia desde el punto de vista del proceso de extrusión de materiales plásticos es el comportamiento reológico, el estudio y conocimiento depende de etapas importantes de este proceso como lo son: el llenado del extrusor, tiempo de residencia, temperaturas, tipos de materiales, etc.

La evaluación del comportamiento reológico del material en condiciones próximas a las del proceso de extrusión se realiza a través del ensayo que señala la Norma ISO11443:1995; mediante la cual se determina la distribución de pesos moleculares e índice de fluidez utilizando los equipos determinados para cada medición siendo estos: GPC (Cromatografía por Permeación de Geles) y Reómetro (MFI = Medición del Índice de Fluidez) presentados anteriormente en la sección del Marco Teórico.

De este ensayo se obtienen los datos de la relación entre la distribución de pesos moleculares y el índice de fluidez, los cuales constituyen la base para la modelización del comportamiento del material para su consideración en las simulaciones mediante métodos numéricos.

Para la correcta simulación de las condiciones del proceso de extrusión de polipropileno mediante degradación controlada es necesario reconocer que los polímeros termoplásticos suelen mostrar un comportamiento específico dependiendo las condiciones a las que se encuentra sometido. En condiciones de alta temperatura la distribución de pesos moleculares muestra una distribución más amplia y el índice de fluidez aumenta significativamente. Ver **Ilustración 12**:

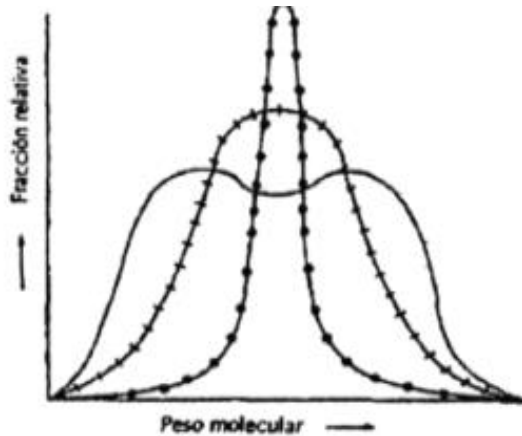


Ilustración 12 Representación gráfica de curvas de distribución de pesos diferenciales representativas, (++++) Curva de distribución relativamente amplia; (-o-o-o-) Curva de distribución relativamente estrecha; (///) Curva de distribución bimodal. (Fuente: Tesis R. Mares, 2012)

Las principales variables de respuesta examinadas en este estudio serán la distribución de pesos moleculares y el índice de fluidez, los valores iniciales de estas variables son valores reportados de la literatura (Rudin, 1990) . Sin embargo, particularmente en el modelo cinético, se tiene énfasis de generar la ecuación que involucre al índice de fluidez, debido a que la mayoría de los modelos existentes manejan ecuaciones en donde solo se relaciona la distribución de pesos moleculares.

Sin embargo, en la actualidad se tiene conocimiento que uno de los parámetros de mayor relevancia y con mayor facilidad de ser medido por las empresas productoras de resinas plásticas es el valor de la variable Índice de Fluidez, representando una de la medición más comúnmente utilizada para caracterizar el flujo del polímero.

Cabe señalar que la medición de la distribución de pesos moleculares es un valor único y se encuentra influenciado por diversas variables, tales como:

1. La temperatura del material durante el proceso de extrusión.
2. El tiempo de residencia del material en el extrusor. (Relación L/D)
3. Velocidad de alimentación del material en el extrusor durante el proceso de degradación.

Pudiera ser ambiguo con respecto a las propiedades de flujo que se indiquen y muy difícil de relacionar con las propiedades moleculares. A pesar de estos problemas potenciales, muchos de los

investigadores de extrusión reactiva han demostrado con éxito las correlaciones del índice de flujo de fusión con las propiedades del polímero.

De acuerdo con esta información, el modelo matemático propuesto para la evaluación de la distribución de pesos moleculares de los materiales de estudio en relación con el valor de índice de fluidez, se realizarán varias pruebas de simulación hasta lograr tener validado el modelo.

2.1.2 Diagnóstico de las variables del modelo.

En el diagnóstico realizado para analizar las variables que son necesarias para el modelo propuesto, se han identificado tres variables:

1. *Momentos de la Distribución de Pesos Moleculares (Q)[Constante]*
2. *Temperatura en el extrusor (T) [°C]*
3. *Tiempo de residencia o de inyección (t) [s]*

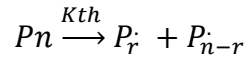
2.1.3 Selección del modelo.

En la literatura hay poco trabajo dedicado al enfoque global del acoplamiento entre flujo y reacción. Tzoganakis (C. Tzoganakis, 1998) tiene una propuesta de un modelo de la degradación inducida por peróxido del polipropileno en un extrusor. En una primer aproximación el flujo y las condiciones isotérmicas en el extrusor fueron asumidas. En un segundo paso, la distribución del tiempo de residencia y las condiciones no isotérmicas fueron consideradas y la viscosidad fue una función del peso molecular promedio. Más recientemente, Kim y White (White, 1995) han descrito un modelo de extrusión a través de un extrusor siguiendo la simulación de la degradación por peróxidos y maleación de polipropileno. Desafortunadamente ellos no han dado ninguna información referente al cambio de la viscosidad debido a la reacción y en los parámetros de los efectos termo mecánicos.

El esquema cinético usado para describir los cambios en la distribución de pesos moleculares fue tomado de la literatura. Muchos estudios, y particularmente el estudio de Tzoganakis.

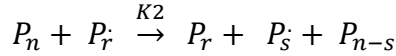
Degradación Espontanea

Ecuación 6 Degradación Espontanea



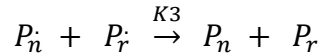
Cadena Principal

Ecuación 7 Cadena Principal



Terminación

Ecuación 8 Referencia



Donde:

P_n Representa el polímero.

P_i Radicales libres del polímero.

K_{th}, K_2, K_3 Son los rangos de las constantes.

Los rangos de formación y de destrucción de los radicales de los polímeros son **Ecuación 9** y **Ecuación 10**:

Ecuación 9 Rango de formación de los radicales de los polímeros

$$\frac{d [P_n]}{dt} = 2K_{th} \sum_{t=t+1}^{\infty} P_t - K_2 \left([P_n] \sum_{t=2}^{\infty} [P_t] - \sum_{t=1}^{\infty} P_t \sum_{j=n+1}^{\infty} [P_j] \right) - K_3 [P_n] \sum_{t=1}^{\infty} [P_t]$$

Ecuación 10 Rango de destrucción de los radicales de los polímeros

$$\begin{aligned} \frac{d [P_n]}{dt} = & -K_{th} (n-1)[P_n] - K_2 \left([P_n] \sum_{t=1}^{\infty} [P_t] - [P_n] \sum_{t=2}^{\infty} [P_t] - \sum_{t=1}^{\infty} [P_t] \sum_{j=n+1}^{\infty} P_j \right) \\ & + K_3 [P_n] \sum_{t=1}^{\infty} [P_t] \end{aligned}$$

Además, el término i^{th} se refiere al momento del polímero y la distribución de los radicales del polímero.

Ecuación 11 Primer momento de distribución

$$Q_1 = \sum_{r=2}^{\infty} r^i [P_r]$$

Ecuación 12 Distribución de los radicales del polímero

$$Y_t = \sum_{r=1}^{\infty} r^i [P_r]$$

Proceso de Degradación térmica.

La cinética de un polímero en un proceso de degradación se puede observar en la

Ecuación 13:

Ecuación 13 Cinética por Degradación térmica

$$\frac{d [P_n]}{dt} = 0$$

$$r^* = \frac{d [P_n]}{dt} = \frac{d Q_0}{dt} = -K_{th} (Q_1 - Q_0)$$

Para los cálculos de los momentos de distribución que formarán la curva de peso molecular del polipropileno, se pueden observar en la **Ecuación 14** a la **Ecuación 16:**

Ecuación 14 Primer momento de distribución

$$\frac{d Q_1}{dt} = -K_{th} (Q_2 - Q_1)$$

Ecuación 15 Segundo momento de distribución

$$\frac{d Q_2}{dt} = -K_{th} (Q_3 - Q_2)$$

Un método cercano fue usado para la correlación Q3 con los otros tres momentos de distribución, esto fue sugerido por Hulburt y Katz (Katz, 1964):

Ecuación 16 Tercer momento de distribución

$$Q_3 = \frac{2Q_2}{Q_1 Q_0} (2 Q_2 Q_0 - Q_1^2)$$

Los pesos moleculares pueden calcularse por las siguientes formulas:

Ecuación 17 Peso Molecular en Número

$$M_n = m_0 \frac{Q_1}{Q_0}$$

Ecuación 18 Peso Molecular en Peso

$$M_w = m_0 \frac{Q_2}{Q_1}$$

Ecuación 19 Peso Molecular Viscoso

$$M_z = m_0 \frac{Q_3}{Q_2}$$

Donde m_0 es el peso molecular del monómero.

Además, se deberá tomar en cuenta la definición de la constante de reacción k_{th} para la solución de las ecuaciones del modelo matemático.

Proceso de Degradación Térmica:

Ecuación 20 Constante de Reacción

$$k_{th} = 7.88 \times 10^{-7} \text{ EXP} \left(\frac{-1685.7}{T} \right)$$

Donde:

T (°K) Es la temperatura de extrusión a la cual se encuentra expuesto el polipropileno en el extrusor.

Este término es importante debido a que el proceso que se estudia es un proceso de degradación térmica donde la temperatura juega un papel muy importante, además este término se encuentra en las ecuaciones de los momentos de distribución los cuales se encuentran relacionados para el cálculo de los valores de peso molecular.

2.1.4 Adaptación del modelo a las características particulares del problema.

Para la adaptación del modelo a características particulares se tiene que el modelo seleccionado se encuentra en términos de distribución de pesos moleculares, por lo que se requiere hacer una adaptación de este modelo y encontrar una relación que implique traducir los resultados de peso molecular en términos de índice de fluidez. Debido a que tradicionalmente la prueba de índice de fluidez es ampliamente utilizada en la industria plástica en la caracterización de los polímeros, la procesabilidad y calidad de los polímeros, resulta bastante innovativo el poder tener una relación entre los parámetros de índice de fluidez y peso molecular.

Para el caso del polipropileno la ecuación de relación sería (Rudin, 1990):

Ecuación 21 Relación Peso Molecular Vs Índice de Fluidez

$$\frac{1}{MI} = M_w^X$$

Donde:

MI: Medición de Índice de Fluidez del polipropileno estudiado.

Mw: Peso Molecular en peso del polipropileno estudiado.

x: Constante para el polipropileno; $x = 3.7$

En la actualidad se tiene diversos estudios y modelos propuestos para la distribución de Pesos Moleculares; sin embargo, no se ha podido identificar que haya habido un estudio donde la relación de pesos moleculares y el índice de fluidez se haya llevado a cabo, aun cuando la técnica más accesible para ser monitoreada y medida en la industria durante el proceso de extrusión de polímeros es el índice de fluidez. Debido a esto, el contar con un modelo capaz de predecir el comportamiento del polipropileno después de una degradación térmica controlada representa una mejora.

2.2 Fase 2: Análisis Experimental para la Validación del Modelo Propuesto.

En esta fase se tienen las siguientes etapas a considerar:

Diseño de experimentos: Permitirá planificar la secuencia de los ensayos, mediante modelos estadísticos cuyo objetivo es averiguar si los factores determinados influyen en la variable y/o variables de interés y, si existen influencia de algún factor y que sea posible cuantificar.

Planificación de los experimentos: La planeación de los experimentos debe permitir determinar y cuantificar el efecto de la temperatura y del tiempo de residencia después de realizar cinco ciclos de reprocesado en dos tipos de polipropilenos de reología controlada con distintos valores de índice de fluidez inicial.

Factores: Para el análisis de experimentos se han identificado tres tipos de factores que se consideran significativamente importantes en el proceso de extrusión.

Niveles de los factores: A cada uno de los factores se han asignado dos niveles dentro de su intervalo de trabajo, uno alto y uno bajo.

Ciclos de reprocesado: Se van a analizar los efectos del reproceso sobre cinco ciclos, por lo tanto, los parámetros a estudiar deberán aumentar.

Diseño factorial: Una vez que se han elegido los factores que se van a analizar (material, temperaturas, tiempo de los cinco reprocesos), se observa que el diseño factorial se encuentra relacionado con los factores y niveles planeados quedando (2^5).

La información anterior se puede observar la **Ilustración 13** siguiente:

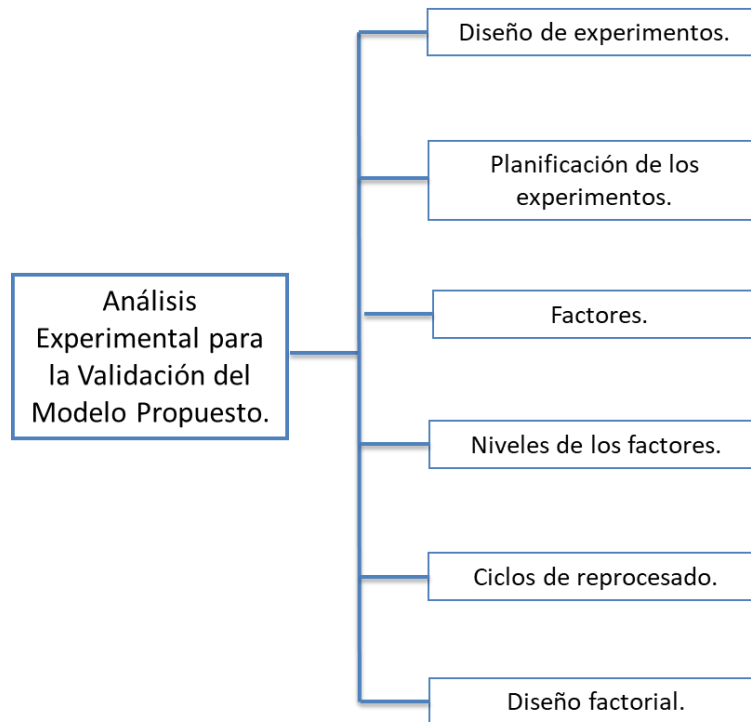


Ilustración 13 Diagrama de las etapas de la Fase 2 que comprende el desarrollo del análisis experimental del PP (Fuente: Elaboración propia)

2.2.1 Diseño de experimentos.

Para la planificación de la parte experimental del estudio se ha utilizado la metodología de “Diseño de Experimentos” (Design Of Experiments – DOE). Los modelos de DOE además de permitir planificar la secuencia de los ensayos, son modelos estadísticos cuyo objetivo es averiguar si los factores determinados influyen en la variable y/o variables de interés y, si existen influencia de algún factor y que se pueda cuantificar.

La metodología del diseño de experimentos se basa en la experimentación (Pulido, 3a edición). Es conocido que, si se repite un experimento, en condiciones que no son controlables, los resultados

presentan variabilidad que pudiera ser grande o pequeña. Si la experimentación se realiza dentro de un laboratorio donde la mayoría de las causas de variabilidad están muy controladas, se esperaría que el error experimental fuera pequeño y que tuviera poca variabilidad en los resultados del experimento. Sin embargo, también debe considerarse el hecho de experimentar en procesos industriales donde la variación resultaría significativa en la mayoría de los casos.

El objetivo del diseño de experimentos es estudiar si al utilizar un determinado tratamiento produce una mejora en el proceso o no. Para ello se debe experimentar en condiciones con tratamiento y sin tratamiento.

La metodología del diseño de experimentos estudia como variar las condiciones habituales de relación de un proceso empírico para aumentar la probabilidad de detectar cambios significativos, en la respuesta, de esta forma se obtiene un mayor conocimiento del comportamiento de lo que se ésta estudiando.

La metodología del diseño de experimentos además permite obtener un modelo estadístico-matemático que permite hacer predicciones futuras.

2.2.2 Planificación de los experimentos.

La experimentación forma parte de las investigaciones científicas e industriales, en muchas de las cuales, los resultados del proceso de interés se ven afectados por la presencia de distintos factores, cuya influencia puede estar oculta por la variabilidad de los resultados muestrales. Es fundamental conocer los factores que influyen realmente y estimar esta influencia. Para conseguir esto es necesario experimentar, variar las condiciones que afectan las unidades experimentales y observar la variable respuesta. Del análisis y del estudio de la información que se obtenga se obtendrán las conclusiones.

Para una correcta planeación de los ensayos es necesario definir un objetivo el cual se desea alcanzar. En este caso consiste en determinar y cuantificar los efectos de la temperatura y tiempo de residencia tras cinco ciclos de reprocesado sobre dos tipos de polipropilenos de reología controlada con distintos valores de índice de fluidez inicial.

2.2.3 Factores.

En este trabajo de estudio se han considerado tres factores en todo el conjunto de parámetros que pueden ser considerados en el proceso de extrusión en un extrusor industrial. Se tiene que:

- *Temperatura en el extrusor (T) (°C)*: Es la temperatura programada del material a la entrada del extrusor. Dicha temperatura es correspondiente a las temperaturas programadas sobre las zonas del extrusor hasta la salida del material.

- *Índice de Fluidéz del material virgen (MFI) (g/10min)*: El índice de fluidez se define como: la tasa de flujo másico de polímero que pasa a través de un capilar en condiciones de temperatura y presión controladas, y se determina a partir de la masa de termoplástico fundido que se escurre por el capilar durante un determinado período de tiempo.

Esta propiedad se utiliza para indicar la uniformidad de la tasa de flujo del polímero en un proceso de transformación como lo es el proceso de extrusión, y por lo tanto es un dato indicativo de otras propiedades físicas del polímero. Por lo que el índice de fluidez es una medida indirecta de la masa molecular y de la procesabilidad de los plásticos.

La medida del índice de fluidez es inversamente proporcional a la viscosidad del material en estado fundido, y ésta también lo es al peso molecular del polímero.

- *Tiempo de residencia o de inyección (t) [s]*: El tiempo de inyección es un parámetro controlable tanto en efecto de simulación como en el proceso de extrusión real.

El tiempo de inyección, es el tiempo programado para el llenado del extrusor mientras la máquina mantiene el control de la velocidad de desplazamiento del husillo. Dicho tiempo es el límite inferior del tiempo de llenado.

Para esta investigación se considera un perfil de velocidad constante, de modo que la transformación de ambos parámetros queda de la siguiente manera, ver **Ecuación 22** :

Ecuación 22 Velocidad Constante.

$$v_{inyección} = \frac{V_{inyección}}{(A_{cilindro} * t_{inyección})}$$

Donde:

V inyección (cm/s), Velocidad de inyección.

V inyección (cm³), Volumen del material que se inyecta durante la fase de llenado. Dicho volumen difiere del volumen total inyectado en función de la compactación sufrida por el material y por la geometría y sección de la cavidad.

A cilindro (cm²), Sección interior del cilindro de inyección.

t inyección (s), Tiempo de inyección.

2.2.4 Niveles de los factores.

Los niveles de los factores a estudiar que se encuentran designados en la matriz experimental son los relacionados con:

- *Temperatura (T) [°C]*: Para determinar los niveles alto y bajo de la temperatura de proceso, se consultó la información proporcionada por el fabricante de polímero. La temperatura de procesado recomendada para el material virgen es de 240°C, y el intervalo de temperaturas apto para procesar los materiales se encuentra entre 230°C y 245°C, por lo que para generar degradación debe estar más alta la temperatura de esos valores, se tiene conocimiento que el material ya se ha degradado significativamente a una temperatura de 280°C. En el proceso de temperatura se tomará en cuenta para el análisis dos procesos: Isotérmico y Dinámico.

Estos procesos consisten en:

Proceso Isotérmico: Las extrusiones se realizarán bajo una misma temperatura durante los reprocesos del polipropileno para representar un tiempo de residencia mayor, en cada nivel de temperatura y así recolectar las muestras para realizar la medición de índice de fluidez (MFI).

Proceso Dinámico: Las extrusiones se realizarán mediante un perfil de temperatura, el perfil abarcará las temperaturas críticas donde se pueden identificar cambios en el polipropileno después de ser extruido.

Ver la siguiente **Tabla 1**:

Tabla 1 Niveles de los factores de Temperatura a estudiar en este trabajo (Fuente: Elaboración propia)

Nivel	Temperatura [°C]
1	240
2	260
3	280

- *Índice de Fluidez del material virgen (MFI) [g/10 min]:* Los valores alto y bajo se encuentran proporcionados por las materias primas elegidas para el análisis. Uno de los materiales tiene un índice de fluidez alto, es decir, es un homopolímero de polipropileno de alta fluidez con distribución de pesos moleculares amplia diseñado para líneas de spundbond y aplicaciones de filamentos continuos de deniers bajos, además de que puede ser usado en procesos de inyección de ciclos rápidos y de pared delgada. El otro material seleccionado tiene un índice de fluidez bajo, es decir, fluye menos volumen en el mismo período de tiempo. Este tipo de material es utilizado en procesos de extrusión de películas bioorientadas y también en la inyección de piezas que tengan altas propiedades mecánicas.

El índice de fluidez a utilizar se observa en la siguiente **Tabla 2:**

Tabla 2 Nivel de los índices de fluidez de las materias primas utilizadas en las pruebas experimentales. (Fuente: Elaboración propia).

Muestra	MFI [g/10min]
PP	4
PP	35

- *Tiempo de residencia (t) [s]:* El tiempo de residencia es uno de los parámetros importantes en el estudio del proyecto. Se tomará en cuenta con base al tiempo en que tarda desde que se adiciona el material que va a ser extruido hasta que sale del extrusor, tomando en cuenta que en cada reproceso se sumaran los tiempos desde t_1 hasta t_5 para lograr tener el incremento del tiempo a lo largo de los reprocesos.

- *Ciclos de reproceso:* Los ciclos de reprocesado se establecieron para el siguiente estudio en una cantidad de 5 pasos, este análisis consistirá en adicionar material de polipropileno con un índice de fluidez inicial a las condiciones isotérmicas y dinámicas (según el punto de análisis) donde una vez que sea extruido se tomaran muestra al final del reproceso 1, reproceso 2... reproceso 5, con la finalidad de observar una amplia distribución del cambio en la variable de medición que es el índice de fluidez. Se consideraron 5 reprocesos, ya que daría un tiempo de residencia considerable, para observar cambios en el polipropileno extruido y degradado.

2.2.5 Ciclos de reprocesado.

Para el análisis es necesario contemplar los reprocesos sobre los cinco ciclos, por lo que los resultados de estudio deberán aumentar, es decir, el reproceso que se planea realizar es con base a la simulación del tiempo de residencia del material dentro de un extrusor industrial, para lograr la degradación del material.

Los parámetros definitivos para el proceso isotérmico se observan en la siguiente **Tabla 3**:

Tabla 3 Parámetros de estudio durante el proceso Isotérmico de las muestras de PP con MFI de 4g/10min & 35g/10min (Fuente: Elaboración propia).

Proceso Isotérmico	
Material	4 y 35
Temperatura 1er – 5to ciclo de reprocesado	T ₁
Temperatura 1er – 5to ciclo de reprocesado	T ₂
Temperatura 1er – 5to ciclo de reprocesado	T ₃
Tiempo de residencia del 1er ciclo de reprocesado	t ₁
Tiempo de residencia del 2do ciclo de reprocesado	t ₂

Tiempo de residencia del 3er ciclo de reprocesado	t_3
Tiempo de residencia del 4to ciclo de reprocesado	t_4
Tiempo de residencia del 5to ciclo de reprocesado	t_5

Para el proceso Dinámico se pueden observar en la **Tabla 4** siguiente:

Tabla 4 Parámetros de estudio durante el proceso Dinámico de la muestra de PP con MFI de 4g/10min & 35g/10min (Fuente: Elaboración propia).

Proceso Dinámico	
Material	4 y 35
Temperatura 1er ciclo de reprocesado	T_1
Temperatura 2do ciclo de reprocesado	T_2
Temperatura 3er ciclo de reprocesado	T_3
Tiempo de residencia del 1er ciclo de reprocesado	t_1
Tiempo de residencia del 2do ciclo de reprocesado	t_2
Tiempo de residencia del 3er ciclo de reprocesado	t_3
Tiempo de residencia del 4to ciclo de reprocesado	t_4
Tiempo de residencia del 5to ciclo de reprocesado	t_5

2.2.6 Diseño factorial.

Una vez que se han escogido los factores que se van a analizar (Material, temperaturas y tiempos del primer al quinto ciclo) se observa que el número de factores a estudiar han ascendido a 10 como cada uno de ellos se va a analizar el número de ensayos asciende a ~ 38.

2.3 Materias primas utilizadas en este estudio.

El polímero a utilizar en este estudio es grado polipropileno con nivel de índice de fluidez inicial de 4.0 g/10min mostrados en la **Tabla 5** y 35 g/10min ver **Tabla 6**:

Tabla 5 Propiedades del Polipropileno con Índice de Fluidez de 4g/10min utilizado en los análisis experimentales (Fuente: Elaboración propia)

PROPIEDAD	UNIDADES	VALOR	MÉTODO
Índice de fluidez (MFR)	Dg/min	4	D1238
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia	N/mm2 (psi)	36 (5200)	D638
Resistencia al impacto	J/m (ft-lb/in)	50 (0.9)	D256A
Alargamiento en el punto de cedencia	%	12	D638
Módulo de flexión	N/mm2 (psi)	1500 (220000)	D790B
Densidad	g/cm ³	0.9	D792A
Dureza Rockwell	Escala R	92	D785A
Punto de ablandamiento VICAT (2kg/mm ²)	°C (°F)	154 (309)	D1525
Temperatura de deflexión a 0.46N/mm ²	°C (°F)	95 (203)	D648

Tabla 6 Propiedades del Polipropileno con Índice de Fluidez de 35g/10min utilizado en los análisis experimentales (Fuente: Elaboración propia)

PROPIEDAD	UNIDADES	VALOR	MÉTODO
Índice de fluidez (MFR)	Dg/min	34	D1238
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia	N/mm2 (psi)	37 (5417)	D638
Resistencia al impacto	J/m (ft-lb/in)	24 (0.45)	D256A
Alargamiento en el punto de cedencia	%	11.7	D638
Módulo de flexión	N/mm2 (psi)	1665 (241245)	D790B
Densidad	g/cm ³	0.9	D792A

Dureza Rockwell	Escala R	98	D785A
Temperatura de deflexión a 0.46N/mm ²	°C (°F)	101 (214)	D1525

La metodología se dividió en dos importantes fases, la primera fase comprende la parte del Modelo Cinético-Reológico y la segunda fase tiene que ver con el Análisis Experimental. En estas fases se planeó cada una de las etapas con la finalidad de abarcar de una manera completa las necesidades y requerimientos que se identificaron para la elaboración y generación de la metodología del proyecto.

Los tiempos que se planearon para la realización de cada una de las etapas fue tomando en cuenta su valor de complejidad y de razonamiento, para generar la selección del Modelo, es ahí donde radicó uno de los mayores tiempos ya que fue necesario contrastar con bibliografía y buscar las mejores opciones para que la selección sea eficaz y efectiva en el cumplimiento del objetivo de este proyecto. En la parte de la planeación experimental, fue necesario formar un análisis de experimentos (Diseño factorial) debido a que se utilizará técnicas estadísticas y por lo tanto fue necesario definir los parámetros para que al realizar la experimentación se pueda simular el efecto real que sufre el polipropileno al ser expuesto a temperatura en un extrusor.

Para la etapa de Experimentación, Discusión y Resultados se ha planeado un tiempo significativo mucho más amplio que en otras partes del proyecto, esto debido a que es necesario realizar simulaciones y validaciones del modelo respecto a los datos experimentales, siendo una de las partes con mayor complejidad y seriedad.

Capítulo 3. Aplicación del modelo cinético reológico.

Introducción al capítulo 3 (Validación de la Propuesta).

La experimentación forma parte natural de la mayoría de las investigaciones científicas e industriales, en muchas de las cuales, los resultados del proceso de interés se ven afectados por la presencia de distintos factores, cuya influencia puede estar oculta por la variabilidad de los resultados muestrales. Es fundamental conocer los factores que influyen realmente y estimar esta influencia. Para conseguir esto es necesario experimentar, variar las condiciones que afectan a las unidades experimentales y observar las variables respuesta. Del análisis y estudio de la información recolectada se obtendrán las conclusiones.

3.1 Fase 1: Desarrollo del Modelo Predictivo de polipropileno para un proceso de degradación controlada.

3.1.1 Identificación de variables y/o características específicas del proyecto.

Una de las propiedades más influyentes desde el punto de vista del procesado de polímeros por extrusión es el comportamiento reológico del material, así como de las características que cambian del polipropileno después de haber estado expuesto a temperatura, estas variables son importantes conocerlas y estudiarlas debido a que en la industria algunos ajustes de parámetros importantes en proceso se realizan de manera empírica haciendo que los procesos sean poco confiables y rudimentarios.

La evaluación del comportamiento reológico del material en condiciones próximas a las del proceso de extrusión se realiza a través del ensayo de la norma ASTM D1238, mediante el cual se determinan los índices de fluidez del material mediante un plastómetro.

Mediante dichos ensayos se obtienen los valores de índice de fluidez del material en función de la temperatura y el número de repasadas en el extrusor a las cuales fueron sometidos los materiales (tiempo) ya que constituyen la base para la modelización del comportamiento del material.

El modelo matemático que se eligió para el estudio fue de Tzoganakis, el cual tiene las siguientes ecuaciones:

Ecuación 13 Cinética por Degradación térmica

$$\frac{d Q_0}{dt} = -K_{th} (Q_1 - Q_0)$$

Ecuación 14 Primer momento de distribución

$$\frac{d Q_1}{dt} = -K_{th} (Q_2 - Q_1)$$

Ecuación 15 Segundo momento de distribución

$$\frac{d Q_2}{dt} = -K_{th} (Q_3 - Q_2)$$

Ecuación 16 Tercer momento de distribución

$$Q_3 = \frac{2Q_2}{Q_1 Q_0} (2 Q_2 Q_0 - Q_1^2)$$

Ecuación 20 Constante de Reacción

$$k_{th} = 7.88 \times 10^{-7} \text{ EXP} \left(\frac{-1685.7}{T} \right)$$

Teniendo el sistema de ecuaciones de cuatro incógnitas con cuatro ecuaciones, se tiene un sistema con solución, el desarrollo del modelo se mostrará a continuación:

Partiendo de las **Ecuación 17**, **Ecuación 18** y **Ecuación 19** se tiene que:

$$M_n = m_0 \frac{Q_1}{Q_0} \quad (17)$$

$$M_w = m_0 \frac{Q_2}{Q_1} \quad (18)$$

$$M_z = m_0 \frac{Q_3}{Q_2} \quad (19)$$

De la **Ecuación 17** se despeja Q_1 en función de Q_0 , obteniendo

$$Q_1 = \frac{M_n}{m_0} Q_0 \quad (A)$$

De la **Ecuación 18** se despeja Q_2 en función de Q_1 y se sustituye el valor de Q_1 de acuerdo con el valor de la ecuación (A):

$$Q_2 = \frac{M_w}{m_0} Q_1 = \frac{M_w}{m_0} \left(\frac{M_n}{m_0} Q_0 \right) = \frac{M_w M_n}{m_0^2} Q_0 \quad (\mathbf{B})$$

Además, de la **Ecuación 19** se despeja Q_3 en función de Q_2 y se sustituye el valor de Q_2 con la ecuación (B), teniendo lo siguiente:

$$Q_3 = \frac{M_z}{m_0} Q_2 = \frac{M_z}{m_0} \left(\frac{M_w M_n}{m_0^2} Q_0 \right) = \frac{M_z M_w M_n}{m_0^3} Q_0 \quad (\mathbf{C})$$

De la **Ecuación 16** el Q_3 está en función de Q_0 , Q_1 y Q_2 :

$$Q_3 = \frac{2Q_2}{Q_1 Q_0} (2 Q_2 Q_0 - Q_1^2) \quad (\mathbf{16})$$

Sustituir el valor de Q_3 de la **Ecuación 16** en la ecuación (C), para obtener:

$$\frac{2Q_2}{Q_1 Q_0} (2 Q_2 Q_0 - Q_1^2) = \frac{M_z M_w M_n}{m_0^3} Q_0 \quad (\mathbf{D})$$

Para continuar con la solución de las ecuaciones del modelo se observa que la ecuación (D) es necesario expresarla en un solo termino en cuanto a los momentos estadísticos, por lo que se deberá sustituir las ecuaciones (A) y (B) en (D) teniendo lo siguiente:

$$\frac{2 \frac{M_w M_n}{m_0^2} Q_0}{\frac{M_n}{m_0} Q_0 Q_0} \left(2 \frac{M_w M_n}{m_0^2} Q_0 Q_0 - \left(\frac{M_n}{m_0} Q_0 \right)^2 \right) = \frac{M_z M_w M_n}{m_0^3} Q_0 \quad (\mathbf{E})$$

Obteniendo una ecuación (E) la cual es posible reducir y tener una ecuación en función de Q_0 :

$$\frac{2M_w}{Q_0 m_0} \left(2 \frac{M_w M_n}{m_0^2} Q_0^2 - \left(\frac{M_n}{m_0} Q_0 \right)^2 \right) = \frac{M_z M_w M_n}{m_0^3} Q_0 \quad (\mathbf{E})$$

Si, la ecuación (E) se iguala a cero se tiene que:

$$\frac{M_z M_w M_n}{m_0^3} Q_0 - \frac{2M_w}{Q_0 m_0} \left(2 \frac{M_w M_n}{m_0^2} Q_0^2 - \left(\frac{M_n}{m_0} Q_0 \right)^2 \right) = 0 \quad (\mathbf{E})$$

Y luego la ecuación (E) se resuelve utilizando un método numérico, para obtener el valor inicial de Q_0 . Una vez que se tenga el valor de Q_0 consecuentemente se podrán conocer los demás valores iniciales de Q_1 y Q_2 los cuales ayudaran a resolver mediante un Runge-Kutta de 4° orden el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

Ecuación 13 Cinética por Degradación térmica

$$\frac{d Q_0}{dt} = -K_{th} (Q_1 - Q_0)$$

Ecuación 14 Primer momento de distribución

$$\frac{d Q_1}{dt} = -K_{th} (Q_2 - Q_1)$$

Ecuación 23 Nuevo segundo momento estadístico

$$\frac{d Q_2}{dt} = -K_{th} \left(\frac{2Q_2}{Q_1 Q_0} (2 Q_2 Q_0 - Q_1^2) - Q_2 \right)$$

Método Runge-Kutta de 4° orden para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias.

Una ecuación diferencial de primer orden que tiene la forma:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y)$$

Necesita de una condición inicial, es decir, el valor de y en un punto conocido de x_0 :

$$y(x_0) = y_0$$

Entonces, el método consiste en determinar constantes apropiadas de modo que dé una fórmula como:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

Donde:

$$k_1 = hf(x_i, y_i)$$

$$k_2 = hf\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1\right)$$

$$k_3 = hf\left(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2\right)$$

$$k_4 = hf(x_i + h, y_i + k_3)$$

Para el caso del modelo que se está desarrollando queda como:

Ecuación 24 Ecuación Runge Kutta 4to Orden

$$Q_{0_{i+1}} = Q_{0_i} + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

Donde:

$$k_1 = hQ_0(t_i, Q_{0_i})$$

$$k_2 = hQ_0\left(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{0_i} + \frac{1}{2}hQ_0(t_i, Q_{0_i})\right)$$

$$k_3 = hQ_0\left(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{0_i} + \frac{1}{2}hQ_0\left(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{0_i} + \frac{1}{2}hQ_0(t_i, Q_{0_i})\right)\right)$$

$$k_4 = hQ_0\left(t_i + h, Q_{0_i} + hQ_0\left(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{0_i} + \frac{1}{2}hQ_0\left(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{0_i} + \frac{1}{2}hQ_0(t_i, Q_{0_i})\right)\right)\right)$$

Las ecuaciones correspondientes para Q_1 y Q_2 según el método Runge Kutta para la variable Q_1 quedaría de la siguiente manera:

$$Q_{1_{i+1}} = Q_{1_i} + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

Donde:

$$k_1 = hQ_1(t_i, Q_{1_i})$$

$$k_2 = hQ_1(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{1_i} + \frac{1}{2}hQ_1(t_i, Q_{1_i}))$$

$$k_3 = hQ_1(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{1_i} + \frac{1}{2}hQ_1(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{1_i} + \frac{1}{2}hQ_1(t_i, Q_{1_i})))$$

$$k_4 = hQ_1(t_i + h, Q_{1_i} + hQ_1(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{1_i} + \frac{1}{2}hQ_1(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{1_i} + \frac{1}{2}hQ_1(t_i, Q_{1_i}))))$$

Y la ecuación correspondiente a Q_2 :

$$Q_{2_{i+1}} = Q_{2_i} + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

Donde:

$$k_1 = hQ_2(t_i, Q_{2_i})$$

$$k_2 = hQ_2(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{2_i} + \frac{1}{2}hQ_2(t_i, Q_{2_i}))$$

$$k_3 = hQ_2(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{2_i} + \frac{1}{2}hQ_2(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{2_i} + \frac{1}{2}hQ_2(t_i, Q_{2_i})))$$

$$k_4 = hQ_2(t_i + h, Q_{2_i} + hQ_2(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{2_i} + \frac{1}{2}hQ_2(t_i + \frac{1}{2}h, Q_{2_i} + \frac{1}{2}hQ_2(t_i, Q_{2_i}))))$$

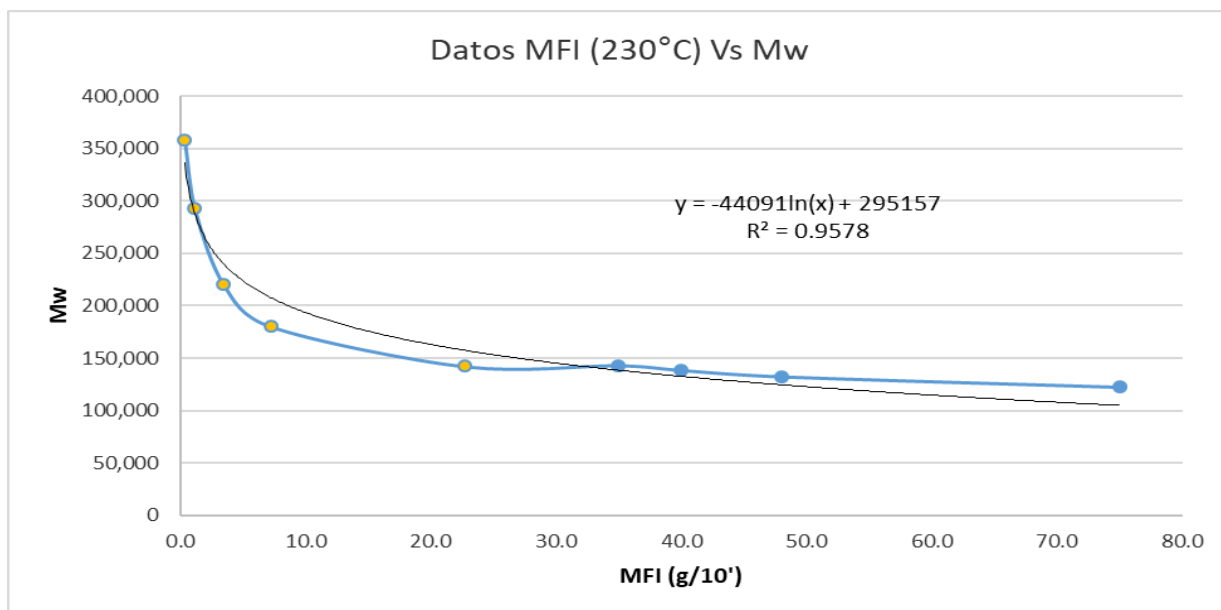
Por lo que el modelo matemático queda expresado en términos de los momentos de distribución estadística del Peso Molecular, teniéndose las ecuaciones las cuales se van a utilizar para realizar la simulación y obtener los datos que serán comparados con los datos obtenidos de la experimentación para verificar si es posible que el modelo replique el comportamiento y pueda ser validado.

En la actualidad se cuenta con información de datos de peso molecular e índice de fluidez de materiales plásticos, los cuales sirven en la industria para conocer la relación que existe entre esas

dos propiedades, que son importantes debido a que existen procesos sensibles y cualquier cambio en estos parámetros puede representar alteraciones en las materias primas o en los productos finales. De literatura se tienen los siguientes datos que representan las dos variables de estudio de este trabajo las cuales son: peso molecular Vs MFI del polipropileno, valores medidos a condiciones estándar (Rudin, 1990), estos datos se graficaron para mostrar el comportamiento y la relación que existe, dicha curva servirá de línea base en nuestro estudio por lo cual se verificarán los datos experimentales y los simulados mediante el modelo, ver la **Tabla 7** y **Gráfica 1**:

Tabla 7 Valores de Mw Vs MFI del PP referenciados de la literatura *Enciclopedia del Plástico del IMPI* (Fuente: *Elaboración propia*)

MFI (230°C)	Mw
75.0	122,470
48.0	132,500
40.0	138,630
35.0	143,090
22.8	142000
7.3	180000
3.5	220000
1.2	292000
0.4	358000



Gráfica 1 Datos de Mw Vs MFI del PP referenciados de la literatura *Enciclopedia del Plástico del IMPI* (Fuente: *Elaboración Propia*)

3.1.2 Diagnóstico de las variables del modelo.

Durante el diagnóstico de las variables fue necesario revisar las ecuaciones del modelo propuesto de Tzoganaki, con la finalidad de verificar cuáles de los términos de las ecuaciones son constantes y cuáles son variables, para tener una mayor visualización del modelo y de los términos que resulta necesario controlar o medir. Además, de literatura se revisó los momentos de distribución de los pesos moleculares que forman la curva de peso molecular del polipropileno, por lo que resulta una forma de saber el peso molecular del polipropileno. La temperatura y el tiempo de extrusión también son términos que se encuentran en las ecuaciones del modelo ya que, siendo un modelo para la degradación térmica, se sabe que entre mayor sea la temperatura y mayor sea el tiempo de exposición del material en el proceso de extrusión mayor será la degradación que se obtenga de este.

De acuerdo a esto, las variables identificadas en el modelo matemático propuesto para su control y medición son tres importantes:

1. *Momentos de la Distribución de Pesos Moleculares (Q)[Constante]*
2. *Temperatura en el extrusor (T) [°C]*
3. *Tiempo de residencia o de inyección (t) [s]*

Estas variables como se observan en las ecuaciones son las que varían de acuerdo con los ajustes o movimientos que se realizan en los procesos industriales de los plásticos, debido a esto y utilizando la **Ecuación 21** se logrará predecir el resultado de índice de fluidez.

3.1.3 Selección de modelo.

Con frecuencia los análisis estadísticos manejan datos en los que existen relación entre dos o más variables, es posible diseñar modelos matemáticos para simular o para predecir el comportamiento de algunos fenómenos y/o problemas complejos que tratan de buscar soluciones óptimas. En la mayoría de los procesos de extrusión del plástico se realizan los ajustes a prueba y error, por lo que se desperdician recursos y en ocasiones no se logra el objetivo, por eso el que se tenga la oportunidad de generar modelos capaces de predecir el comportamiento de un material bajo ciertas condiciones de operación es de gran importancia. Durante la revisión de los distintos modelos que se revisaron de literatura representan comportamientos para la medición de diferentes variables, en este caso el modelo a seleccionar debía ser un modelo en el cual intervinieran ecuaciones de la

cinética y del peso molecular característica de suma importancia en el estudio de los polímeros. Este modelo debía cumplir con los requisitos de ser un modelo para polipropileno y para un modelo de degradación térmica, debido a que son las dos características importantes de estudio en esta investigación, por lo que el modelo seleccionado con nombre Tzoganakis (C. Tzoganakis, 1998), es el que se va a utilizar para el estudio de la degradación térmica controlada, debido a que cumple con las necesidades que se han identificado, como, por ejemplo, la relación de los términos de Peso Molecular (M_w) e Índice de fluidez (MFI). Estas propiedades son importantes por lo que el modelo propuesto representa la relación matemática existente entre el sistema, en el cual se mostraran las relaciones predominantes entre sus elementos.

3.1.4 Adaptación del modelo a las características particulares del problema.

La nueva dinámica del mercado incrementa la necesidad de las empresas de crear y aprovechar las diferentes herramientas, como la capacidad de innovar, para mantener un buen desempeño y afrontar los cambios del entorno. La innovación tiene un papel importante en las tareas productivas de la empresa, por lo que el análisis detallado de la competitividad permite proponer modelos de solución que atiendan, las restricciones, objetivos y lineamientos con los cuales se desarrollara el modelo.

Es común ver que en la industria se intenten solucionar los problemas que aquejan la calidad del producto, debido a que es necesario cumplir con los requisitos implantados por los clientes, debido a esta incesante exigencia las industrias tratan de innovar y mejorar sus procesos, productos y servicios. En ocasiones no es posible realizar buenos ajustes a la primera, sino los resultados se comienzan a observar hasta después de realizar tres o más pruebas esto causa inconformidad o en ocasiones pérdida de tiempo y ganancias, por lo que el generar modelos predictivos ahorraría y mejoraría lo que se debe hacer. De acuerdo con lo anterior, además de generar un modelo de predicción de la degradación térmica, se busca que los términos en los cuales se obtengan los resultados sean entendibles y fáciles de medir, ya que de nada serviría tener un modelo si no se pudiera comprobar fácilmente con mediciones reales. Para lograrlo se ha propuesto que el modelo que prediga los pesos moleculares se traduzca a términos de índice de fluidez debido a que las empresas tienen la capacidad de medirlo y conocer o comprobar lo que se está buscando.

Para la adaptación de las ecuaciones de Peso Molecular (M_w) en términos de MFI (Índice de fluidez) se tuvo que verificar su relación mediante una ecuación, ya que la mayoría de las empresas

dedicadas al mercado de la extrusión del plástico utilizan o pueden medir con facilidad la variable reológica del MFI por lo que la utilidad de conocer el MFI calculado en el laboratorio y comparado con el del modelo propuesto resulta beneficioso para realizar simulación del proceso y tratar de predecir los valores que se tendrían de estas variables.

3.2 Fase 2: Análisis Experimental para la Validación del Modelo Propuesto.

3.2.1 Diseño de experimentos.

El diseño de experimentos planeado comprende una de las principales características de los plásticos que es el índice de fluidez, se realizó tomando en cuenta el objetivo de la investigación por lo que los experimentos abarcan las posibilidades para lograr tener el mayor número de datos que beneficien a los resultados finales y se pueda tener la mayor confiabilidad.

El análisis experimental planeado para la investigación se realizó en la planta piloto de la empresa, es una planta de extrusión muy bien equipada y calibrada, por lo que los controles de temperatura, presión y velocidad se ajustaban a set point sin problema; además, el control de los parámetros se registró durante la prueba, lo que facilitó su revisión.

En la siguiente **Tabla 8** se puede observar el diseño de experimentos realizado para el perfil de temperatura isotérmico, tomando en cuenta que son para los dos tipos de materias primas con diferentes niveles de índice de fluidez y en los cuales se propone realizar las extrusiones con un perfil de temperatura ascendente, utilizando tres niveles de temperatura (°C) con el propósito de obtener las muestras de resina extruidas y analizarlas en el laboratorio para tener datos experimentales que sean comparables y poder validar el modelo propuesto:

Tabla 8 Diseño Experimental Isotérmico (Fuente: Elaboración propia)

Muestras	Tipo	MFI _{inicial}
M1	PP	4
M2	PP	35

Zonas Ext	T (°C)
T1	240
T2	260
T3	280

En la **Tabla 9** se muestra que la primera extrusión será con la materia prima de índice de fluidez 4 g/10 min a condiciones de perfil isotérmico a 240°C todas las zonas de temperatura del extrusor, las extrusiones se realizarán hasta que el material se haya pasado 5 veces, en cada una de las repasadas se deberá obtener muestra de resina para análisis y caracterización de la muestra.

Tabla 9 Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 4g/10min a una temperatura de extrusión de 240°C (Fuente: Elaboración propia)

	MFI = 4 g/10min, 240°C	# Pasos por extrusor	Zonas de Temperatura en el Extrusor (°C)					Análisis Lab
			Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	MFI _{final}
	Resina Virgen	0						4
1	Resina	1	240	240	240	240	240	
2	Rec1	2	240	240	240	240	240	
3	Rec2	3	240	240	240	240	240	
4	Rec3	4	240	240	240	240	240	
5	Rec4	5	240	240	240	240	240	

En la **Tabla 10** se muestra que la segunda extrusión será con la materia prima de índice de fluidez 4 g/10 min a condiciones de perfil isotérmico a 260°C todas las zonas de temperatura del extrusor, las extrusiones se realizarán hasta que el material se haya pasado 5 veces, en cada una de las repasadas se deberá obtener muestra de resina para análisis y caracterización de la muestra.

Tabla 10 Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 4g/10min a una temperatura de extrusión de 260°C (Fuente: Elaboración propia)

	MFI = 4 g/10min, 260°C	# Pasadas	Zonas de Temperatura en el Extrusor (°C)					Análisis Lab
			Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	MFI _{final}
	Resina Virgen	0						4
11	Resina	1	260	260	260	260	260	
12	Rec1	2	260	260	260	260	260	
13	Rec2	3	260	260	260	260	260	
14	Rec3	4	260	260	260	260	260	
15	Rec4	5	260	260	260	260	260	

En la **Tabla 11** se muestra que la cuarta extrusión será con la materia prima de índice de fluidez 4 g/10 min a condiciones de perfil isotérmico a 280°C todas las zonas del extrusor, las extrusiones se realizarán hasta que el material se haya pasado 5 veces, en cada una de las repasadas se deberá obtener muestra de resina para análisis y caracterización de la muestra.

Tabla 11 Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 4g/10min a una temperatura de extrusión de 280°C (Fuente: Elaboración propia)

		Zonas de Temperatura en el Extrusor (°C)					Análisis Lab	
	MFI = 4 g/10min, 280°C	# Pasos por extrusor	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	MFI _{final}
	Resina Virgen	0						4
21	Resina	1	280	280	280	280	280	
22	Rec1	2	280	280	280	280	280	
23	Rec2	3	280	280	280	280	280	
24	Rec3	4	280	280	280	280	280	
25	Rec4	5	280	280	280	280	280	

En la **Tabla 12** se muestra que la primera extrusión será con la materia prima de índice de fluidez 35 g/10 min a condiciones de perfil isotérmico a 240°C todas las zonas del extrusor, las extrusiones se realizarán hasta que el material se haya pasado 5 veces, en cada una de las repasadas se deberá obtener muestra de resina para análisis y caracterización de la muestra.

Tabla 12 Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 35g/10min a una temperatura de extrusión de 240°C (Fuente: Elaboración propia)

		Zonas de Temperatura en el Extrusor (°C)					Análisis Lab	
	MFI = 35 g/10min, 240°C	# Pasos por extrusor	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	MFI _{final}
	Resina Virgen	0						35
6	Resina	1	240	240	240	240	240	
7	Rec1	2	240	240	240	240	240	
8	Rec2	3	240	240	240	240	240	
9	Rec3	4	240	240	240	240	240	
10	Rec4	5	240	240	240	240	240	

En la **Tabla 13** se muestra que la segunda extrusión será con la materia prima de índice de fluidez 35 g/10 min a condiciones de perfil isotérmico a 240°C todas las zonas del extrusor, las extrusiones

se realizarán hasta que el material se haya pasado 5 veces, en cada una de las repasadas se deberá obtener muestra de resina para análisis y caracterización de la muestra.

Tabla 13 *Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 35g/10min a una temperatura de extrusión de 260°C (Fuente: Elaboración propia)*

			Zonas de Temperatura en el Extrusor (°C)					Análisis Lab
	MFI = 35 g/10min, 260°C	# Pasos por extrusor	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	MFI _{final}
	Resina Virgen	0						35
16	Resina	1	260	260	260	260	260	
17	Rec1	2	260	260	260	260	260	
18	Rec2	3	260	260	260	260	260	
19	Rec3	4	260	260	260	260	260	
20	Rec4	5	260	260	260	260	260	

En la **Tabla 14** se muestra que la segunda extrusión será con la materia prima de índice de fluidez 35 g/10 min a condiciones de perfil isotérmico a 240°C todas las zonas del extrusor, las extrusiones se realizarán hasta que el material se haya pasado 5 veces, en cada una de las repasadas se deberá obtener muestra de resina para análisis y caracterización de la muestra.

Tabla 14 *Diseño Experimental del proceso Isotérmico para la muestra de PP con MFI inicial de 35g/10min a una temperatura de extrusión de 280°C (Fuente: Elaboración propia)*

			Zonas de Temperatura en el Extrusor (°C)					Análisis Lab
	MFI = 35 g/10min, 280°C	# Pasos por extrusor	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	MFI _{final}
	Resina Virgen	0						35
26	Resina	1	280	280	280	280	280	
27	Rec1	2	280	280	280	280	280	
28	Rec2	3	280	280	280	280	280	
29	Rec3	4	280	280	280	280	280	
30	Rec4	5	280	280	280	280	280	

Para la muestra de materia prima con índice de fluidez de 4 g/10 min con un perfil de temperaturas dinámico, se realizará la primera extrusión bajo las condiciones de operación de 240°C todas las zonas de temperatura del extrusor, al obtener el material extruido se dejará una muestra para la

caracterización en laboratorio y el resto se deberá extruir en la segunda repasada; sin embargo, las condiciones de temperatura cambiaran a 260°C todas las zonas del extrusor. Una vez realizada la extrusión nuevamente se dejará una muestra para análisis de laboratorio y el resto se volverá a extruir sólo que ahora las condiciones de temperatura de las zonas del extrusor serán 280°C, una vez extruido el material se dejará muestra para análisis. El análisis experimental propuesto se puede observar en la **Tabla 15**:

Tabla 15 Diseño Experimental del proceso Dinámico para la muestra de PP con MFI inicial de 4g/10min a una temperatura de extrusión de 240°C, 260°C & 280°C (Fuente: Elaboración propia)

	MFI = 4 g/10min, 240°C	# Pasos por extrusor	Zonas de Temperatura en el Extrusor (°C)					Análisis Lab
			Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	MFI _{final}
	Resina Virgen	0						3
1	Resina	1	240	240	240	240	240	
2	Rec1	2	260	260	260	260	260	
3	Rec2	3	280	280	280	280	280	

Para la muestra de materia prima con índice de fluidez de 35 g/10 min con un perfil de temperaturas dinámico, se realizará la primera extrusión bajo las condiciones de operación de 240°C todas las zonas de temperatura del extrusor, al obtener el material extruido se dejará una muestra para la caracterización en laboratorio y el resto se deberá extruir en la segunda repasada; sin embargo, las condiciones de temperatura cambiaran a 260°C todas las zonas del extrusor. Una vez realizada la extrusión nuevamente se dejará una muestra para análisis de laboratorio y el resto se volverá a extruir sólo que ahora las condiciones de temperatura de las zonas del extrusor serán 280°C, una vez extruido el material se dejará muestra para análisis. El análisis experimental propuesto se puede observar en la **Tabla 16**:

Tabla 16 Diseño Experimental del proceso Dinámico para la muestra de PP con MFI inicial de 35g/10min a una temperatura de extrusión de 240°C, 260°C & 280°C (Fuente: Elaboración propia)

		Zonas de Temperatura en el Extrusor (°C)					Análisis Lab	
	MFI = 35 g/10min, 240°C	# Pasos por extrusor	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	MFI _{final}
	Resina Virgen	0						35
6	Resina	1	240	240	240	240	240	
7	Rec1	2	260	260	260	260	260	
8	Rec2	3	280	280	280	280	280	

El análisis experimental planteado comprende perfiles de temperatura isotérmico y dinámico para las zonas de temperatura del extrusor, así como el número de repasadas del material por el extrusor los cuales corresponden a cinco repasadas (obteniéndose muestra de resina en cada una de las extrusiones para analizar en laboratorio) este análisis experimental se realizará a las dos diferentes materias primas las cuales corresponden a dos niveles de índice de fluidez uno bajo y otro alto, estas materias primas se utilizan en procesos de extrusión y fibras.

3.2.2 Planificación de los experimentos.

La experimentación es una parte importante en las investigaciones científicas e industriales, en muchas de las cuales, los resultados del proceso experimental son afectados por distintos factores. Por lo que es necesario conocer los factores que influyen y modifican los resultados que se desean tener o estimar en la experimentación.

En la planificación de los experimentos se consideraron dos tipos de polipropilenos, los cuales correspondieron a materiales con un nivel bajo y alto de MFI, con la finalidad de abarcar un mayor número de valores representativos para el modelo propuesto. Las dos materias primas que se utilizaron fueron con MFI= 4g/10min y 35g/10min, bajo un perfil isotérmico y dinámico, con 5 repasadas en el extrusor para que el número de datos sea representativo. Los análisis se realizaron por materia prima para que sea representativo observar cambios.

Se planeo el experimento y se definieron estrategias para realizar la experimentación y la validación del modelo matemático propuesto, por lo que se generaron una serie de experimentos en los cuales se tuvieron que definir cantidades de materias primas, disponibilidad de tiempo de la línea de planta

piloto de una empresa de resina plástica, mano de obra del analista para realizar las actividades y tiempo de laboratorio para realizar los análisis propuestos. Todas las actividades anteriores, representaron la parte gruesa de la experimentación y de estas actividades se tuvieron los resultados que se van a utilizar para validar el modelo.

Respecto a la experimentación se realizó en la planta piloto de la empresa dedicada a la producción de resina plástica en San Luis Potosí, la planta piloto se encontró en perfecto estado debido a que la empresa tiene departamentos de Desarrollos e Ingeniería y la utilizan para realizar análisis experimentales. Además, del buen estado se encuentra certificada y calibrada así que no se tuvieron variaciones en ningún sensor. Todas las indicaciones que mostraba la pantalla de control se encontraron dentro del set point. De acuerdo con las muestras de materias primas a utilizar una vez que se realizó el cálculo de cuanta muestra se necesitaría para las pruebas, se verifico con el área de almacén y compras para que fuera posible que nos entregaran el material y tenerlo disponible para el día de las pruebas, no se tuvieron problemas debido a que esos materiales los utilizan para realizar sus productos, se pediría aproximadamente 50 kg de cada una de las muestras.

En cuanto al tema del tiempo máquina y del analista se pidió al área de Ingeniería y Desarrollos ayuda para que se programará una semana para realizar las pruebas de acuerdo con el plan del análisis experimental, esto debido a que solo se iba a realizar durante 8 horas diarias. Las pruebas experimentales fueron planeadas para que se realizaran durante el mes de junio (la semana del 04 de junio del 2018) debido a que se encontraba disponible la planta piloto.

Los análisis experimentales que debían realizarle a las muestras de resinas obtenidas en cada paso de las repasadas de la extrusión de acuerdo al plan experimental, se planearon para que se hicieran a la siguiente semana de haberse realizado la experimentación esto debido a que se quería evitar que las muestras se degradaran y que los resultados fueran lo más exactos posible, además se pidió en la solicitud de análisis que solo un analista realizara los análisis con esto se evitaría el error de medición por la persona.

3.2.3 Factores.

Para el diagnostico de las variables que se identificaron que servirían como factores en la experimentación y en la obtención de resultados se realizaron actividades que aseguraron que los dispositivos o las actividades que se realizaron se llevaron a cabo dentro de los parámetros de

seguridad y exactitud, por ejemplo para el control de la temperatura se realizaron unas series de mediciones y de calibraciones con la finalidad de asegurar que los sensores en el extrusor estuvieran leyendo correctamente y que la lectura de set point coincidiera con la lectura real, además la máquina de extrusión utilizada tiene registro de certificación debido a que la empresa la utiliza para realizar experimentación propia y de otras empresas ya que prestan servicios de análisis especiales, por lo que deben asegurar que sus máquinas se encuentran en buen estado.

En el caso del tiempo de residencia se tomó el tiempo con un cronometro el cual es utilizado en el laboratorio de calidad de la empresa, este se encuentra calibrado y en perfecto estado, ya que este instrumento lo utilizan para realizar pruebas en el laboratorio y liberar producción de línea y cualquier error en la medición echarían a perder toneladas de materiales o aún peor si el material se fuera a pedido de cliente tendrían fuertes reclamaciones.

Por último, para la medición del índice de fluidez de las muestras de las materias primas que se obtuvieron en cada paso de las extrusiones y de acuerdo con el plan del análisis experimental se utilizó el equipo de laboratorio Plastómetro bajo la norma ASTM D1238, que se encuentra en el laboratorio de calidad de la empresa, se especificó que todos los análisis debían realizarse en el mismo equipo, esto para evitar error o variaciones por equipo de medición.

3.2.4 Niveles de los factores.

Los niveles de los factores identificados para el análisis experimental se definieron como los necesarios para abarcar el mayor número de combinaciones y tener un tamaño de muestra adecuado para el análisis, considerando los dos tipos de materias primas (con nivel alto y bajo de MFI), los tres niveles de temperaturas (240°, 260°C y 280°C), el tiempo de residencia de los cinco ciclos de reprocesado (t1, t2, t3, t4 y t5).

Durante la experimentación para el cumplimiento del control de los niveles de los factores, se realizó una junta informativa para exponer los hechos y las precauciones para evitar errores y/o fallas durante los experimentos, primeramente, se realizaron los análisis del método isotérmico, considerando las dos materias primas y las cinco repasadas en el extrusor obteniendo muestra de resina al final de cada pasada en el extrusor, por lo que al final de la primera parte se debían tener 5 bolsas con muestra de material extruido, es decir, en cada uno de los reprocesos se debía

recolectar una muestra para realizar los análisis de caracterización, siendo estos valores los que se tendrán que comparar para validar el modelo.

3.2.5 Ciclos de reprocesado.

Los ciclos de los reprocesos en el área de extrusión son muy importantes debido a que entre mayores sean los reprocesos el material tiende a degradarse con mayor facilidad y en una proporción mayor, por eso al planear los reprocesos fue necesario realizar unas pruebas en la medición de la variable respuesta la cual es la medición del MFI, ya evaluado el MFI se observó que después de realizar una extrusión por tercera ocasión el MFI comienza a ser mayor por eso se decidió que los reprocesos fueran cinco, no se eligieron más pasos debido a que si el material se encuentra altamente degradado pudiera ser que no sea ya factible realizar las mediciones de MFI bajo las condiciones de la norma estándar de medición de índice de fluidez para plásticos; además, en la planeación estratégica realizada se proyectaron los ahorros en materia prima y en los recursos máquina, de acuerdo a la planeación realizada se decidió que las cinco repasadas debían ser suficientes para el cumplimiento del objetivo de la identificación de la degradación controlada térmica de los materiales estudiados.

3.2.6 Diseño factorial.

Se eligió el diseño factorial, como herramienta para análisis debido a que permite estudiar los efectos que varios factores pueden tener en una respuesta. Ya que, al variar los experimentos y variar los niveles de todos los factores se logra tener las interacciones entre los factores.

Caracterización de los materiales vírgenes.

El estudio de la caracterización de los materiales vírgenes se hace necesario ya que la información disponible, ya sea la suministrada por el fabricante o localizada en las bases de datos no es completa para todos los parámetros necesarios en la investigación.

La información necesaria para la investigación se centra en los parámetros relacionados con la cinética del material (parámetros reológicos). Además, se necesitan datos de MFI a diferentes temperaturas de los dos tipos de materias primas por medio de un análisis experimental, y por el otro los parámetros de un modelo matemático que permita conocer el comportamiento reológico del material a diferentes temperaturas. Para el caso a estudio se ha optado por el modelo Tzoganakis tal y como se discutió en el capítulo anterior. Por otro lado, también es necesario conocer el

parámetro de Peso Molecular de los materiales vírgenes, debido a que los valores que deberíamos obtener con el modelo matemático deberían ser mayores a ese valor, ya que el peso molecular es una propiedad que con la temperatura se modifica incrementándose, es decir, entre más temperatura se expone el material el valor del Peso Molecular será mayor.

3.3 Experimentación, Discusión y Resultados.

3.3.1 Realización de Pruebas Experimentales.

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo con base al diseño experimental planeado, cuidando de cumplir con todos los parámetros acordados. Las pruebas se llevaron a cabo en la planta piloto de la empresa en San Luis Potosí. Las muestras obtenidas de la experimentación fueron resinas de cada uno de los reprocesos esto con la finalidad de realizar los análisis de laboratorio para obtener la variable respuesta de las muestras experimentales.

3.3.2 Análisis de datos obtenidos de la experimentación.

Materias primas vírgenes experimentales.

En esta sección se tienen primeramente los resultados de las pruebas realizadas al material de bajo índice de fluidez, las pruebas de laboratorio que se realizaron son: Medición del MFI (como variable de estudio), análisis de porcentaje de amarillamiento del material y curva de infrarrojo para la detección del grupo carbonilo (C=O) como resultados secundarios y que servirán de apoyo para respaldar algunas conclusiones.

Los análisis de porcentaje de amarillamiento del material y curva de infrarrojo para la detección del grupo carbonilo (C=O) arrojan información interesante si de degradación se trata; sin embargo, es necesario no perder de vista que la variable principal de estudio es el índice de fluidez por lo que solamente se tomará como apoyo la información que se obtenga de estos análisis secundarios, por lo tanto, el MFI es el parámetro que representa la degradación del material después de ser expuesto a cierta temperatura en un proceso de extrusión de plástico.

Los análisis realizados mediante la técnica de infrarrojo se encontrarán en la parte de anexos si es que se requiere visualizar e identificar el grupo carbonilo (C=O) radical característico de la degradación, el cual tiene una principal vibración en la longitud de onda de 1740 cm⁻¹.

Análisis de la muestra de polipropileno PP MFI = 4.0 g/10 min

El polímero PP de índice de fluidez de 4.0 g/10 min es un material habitualmente utilizado para extrusión, ya que presenta un índice de fluidez bajo y por lo tanto tiene una alta viscosidad. En el presente estudio este material se ha utilizado para inyección, ya que se pretende analizar el efecto que tiene la temperatura y los números de pasadas en el extrusor (ciclos de reproceso) del material virgen en las variables de índice de fluidez y en la distribución de los pesos moleculares.

En este apartado del estudio se van a presentar los resultados de la caracterización de las mediciones de MFI, teniendo en cuenta que las condiciones del ensayo que se han aplicado son las mismas que las utilizadas para el material de alto índice de fluidez (baja viscosidad).

Al igual que se hizo con el PP con MFI = 35 g/10min (baja viscosidad) después de realizar las extrusiones con los cinco pasos de reproceso se tomaron muestras para realizar la caracterización de las mediciones de índice de fluidez mediante un reómetro capilar el cual se encuentra dentro de las normas de calibración estándares.

De la matriz de experimentos planeada se desarrollaron las pruebas exploratorias, indicadas con anterioridad, se llevaron a cabo en la planta piloto, los datos del extrusor utilizado fueron: Coperion ZSK 26Mc18, del año 2017 con número de máquina 20533111, este extrusor es de doble usillo, con 11 zonas de calentamiento en las cuales sólo 2 zonas contaban con venteo, 1 alimentador en el cual tenía 2 usillos alimentadores dentro de la tolva, una tina de agua potable para enfriar el material fundido del extrusor y un pelletizador marca Conair para obtener el material en pellet y que se pudiera volver a reprocesar de la manera más homogénea. La velocidad de alimentación siempre se mantuvo en 400 revoluciones. Todas las pruebas experimentales se realizaron bajo los estándares de calidad y a condiciones de operación exactas, las temperaturas de estudio fueron 240°C, 260°C y 280°C. Las partes del extrusor que se utilizaron fueron calibradas bajo estándares que se tienen para las líneas de producción, por lo que las mediciones de temperatura y velocidad no presentan ninguna variación importante. A continuación, podrán observar en la **Ilustración 14** el extrusor utilizado.

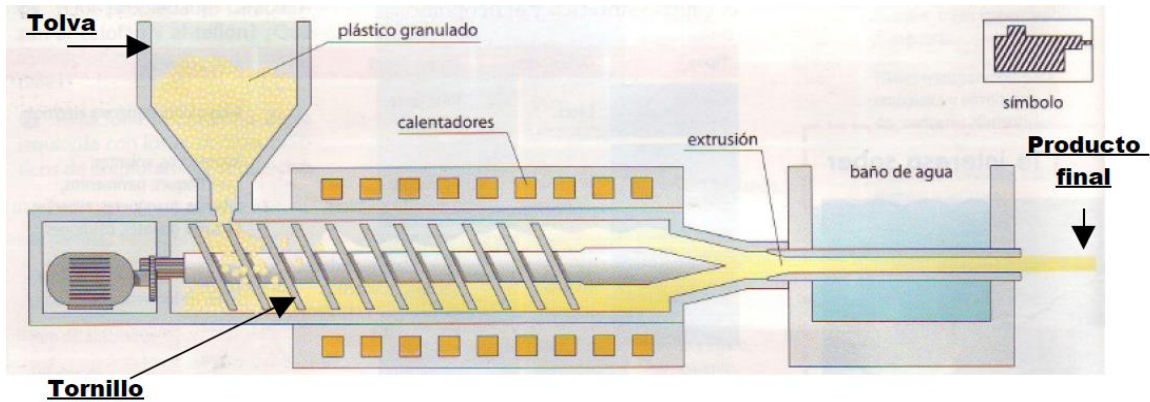


Ilustración 14 Diagrama de un extrusor de doble usillo y con los aditamentos necesarios para poder obtener pellets de PP (Fuente: <https://aristegui.info/category/soldadura-por-extrusion/>)

Una vez que se tienen los parámetros bien definidos del análisis experimental de la parte isotérmica se prosiguió a realizar las pruebas experimentales, el primer paso fue realizar una purga del extrusor con el material de MFI = 4g/10min para evitar alguna contaminación o variación con el torque, se fijó la primera temperatura que fue 240°C en todas las zonas del extrusor para realizar las 5 pasadas del material en el extrusor. Después de obtener las muestras de resina en cada uno de los reprocesos, se lleva a cabo la identificación de la muestra (MFI inicial de la muestra, número del reproceso y temperatura de extrusión), para enviarla al laboratorio de Calidad en donde se realizaron los análisis de las mediciones de MFI (Índice de Fluidez), FTIR (Infrarrojo por transformada de Fourier en el cual se realizó la identificación del grupo carbonilo) y el % de Amarillamiento (Identificación del cambio de color) con los equipos mostrados en las **Ilustración 15** e **Ilustración 16** respectivamente:



Ilustración 15 Equipo utilizado para la medición de los espectros por infrarrojo a las muestras de PP extruidas, para la identificación del grupo carbonilo (FTIR) Fuente: Elaboración empresa.



Ilustración 16 Equipo utilizado para la medición del porcentaje de amarillamiento a las muestras de PP extruidas, para la identificación de la degradación (Fuente: Elaboración empresa).

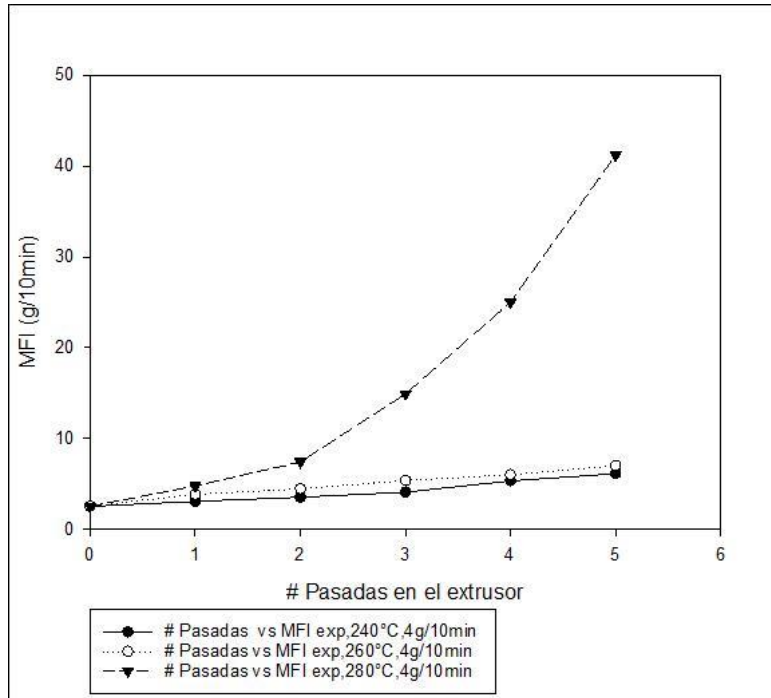
Los datos reportados del análisis experimental correspondientes a las muestras analizadas con Índices de fluidez de 4g/10min y 35g/10min, con el método isotérmico a las temperaturas de 240°C, 260°C y 280°C, se pueden analizar en la **Tabla 17** correspondientes a los datos de las 5 pasadas del material en el extrusor.

Los análisis de FTIR y % Amarillamiento se pueden observar en la parte de Anexos.

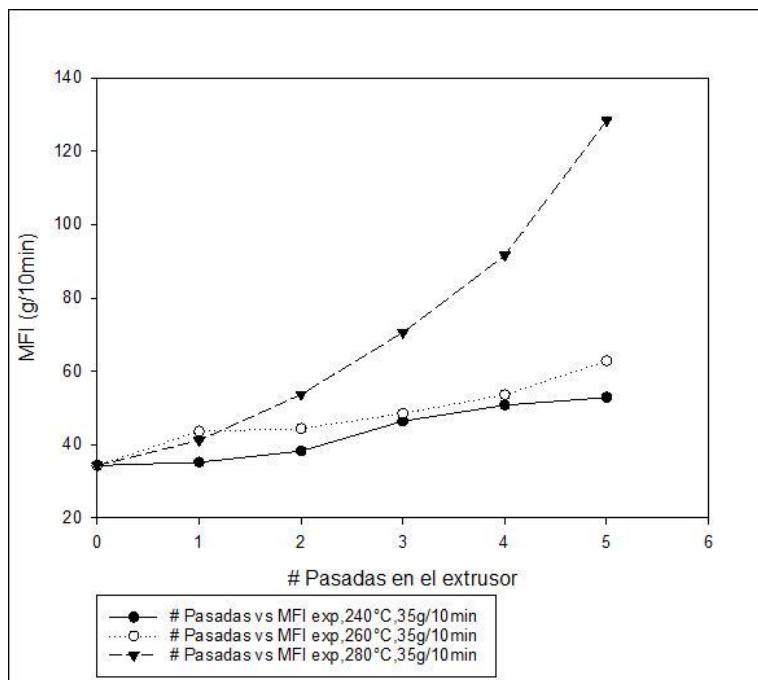
Tabla 17 Resultados obtenidos del análisis experimental de la muestra de PP con un MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)

		Muestra de PP; MFI = 4 g/10min	Muestra de PP; MFI = 35 g/10min
		g/10min MFI experimental	g/10min MFI experimental
Temperatura 240°C	No Pasadas		
	0	2.540	34.260
	1	3.090	35.160
	2	3.550	38.220
	3	4.100	46.370
	4	5.340	50.750
Temperatura 260°C	5	6.130	52.830
	0	2.540	34.260
	1	3.860	43.580
	2	4.470	44.320
	3	5.380	48.460
	4	6.000	53.540
Temperatura 280°C	5	7.020	62.790
	0	2.540	34.260
	1	4.770	41.070
	2	7.420	53.640
	3	14.910	70.600
	4	25.020	91.630
	5	41.200	128.400

La relación graficada de los índices de fluidez respecto al número de pasadas por el extrusor se puede observar en la **Gráfica 2** y **Gráfica 4** además de tomar en cuenta la temperatura de extrusión a la cual fueron expuestas durante el análisis experimental.



Gráfica 2 Resultados experimentales del Índice de Fluidéz de la muestra de PP con un MFI inicial de 4g/10min a las condiciones de temperatura Isotérmica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)



Gráfica 3 Resultados comparativos experimentales del Índice de Fluidéz de la muestra de PP con un MFI inicial de 35g/10min a las condiciones de temperatura Isotérmica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)

De las gráficas se observa que la materia prima con el MFI de 35g/10min, se degrada con mayor rapidez, y en valores más altos a los que puede alcanzar la muestra de 4g/10min, esto es debido a que entre mayor sea el MFI inicial de la muestra mayor será la degradación que se pueda generar.

En las temperaturas de 240°C y 260°C se observa que los valores del índice de fluidez son altos sobre todo en las últimas dos repasadas. Sin embargo, en la temperatura de 280°C el valor desde la tercera repasada se dispara en valores mucho más altos lo que genera una mayor degradación del material. De hecho, se intentó realizar la experimentación a temperaturas más altas para hacer más evidente la degradación del material, pero no fue posible debido a que el material al ser extruido a 300°C se comportó muy líquido y se generaron muchos humos haciendo imposible poder obtener resina ya que se pegaba y se atascaba en el pelletizador por lo que se decidió sólo hacerlo hasta 280°C.

Con respecto al análisis experimental de la muestra de mayor MFI se realizó la misma metodología experimental con 5 repasadas a 3 niveles de temperaturas y en cada uno de estos pasos se recolecto una muestra de resina para realizar las mediciones de MFI (análisis de la variable respuesta), % Amarillez y análisis infrarrojo (análisis complementarios). Los resultados de los análisis de infrarrojo se podrán observar en la parte de anexos debido a que sólo es un análisis secundario.

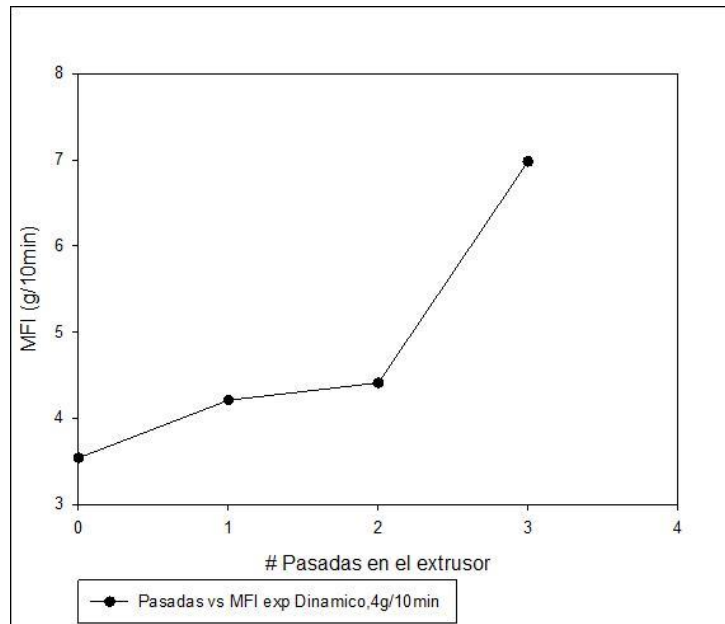
En el caso de los análisis realizados para la parte dinámica del análisis experimental propuesto se pueden observar en la **Tabla 18** los resultados obtenidos:

Tabla 18 Resultados experimentales de MFI de las muestras de PP con MFI de 4g/10min y MFI de 35g/10min, considerando las temperaturas Dinámicas en las zonas del extrusor 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)

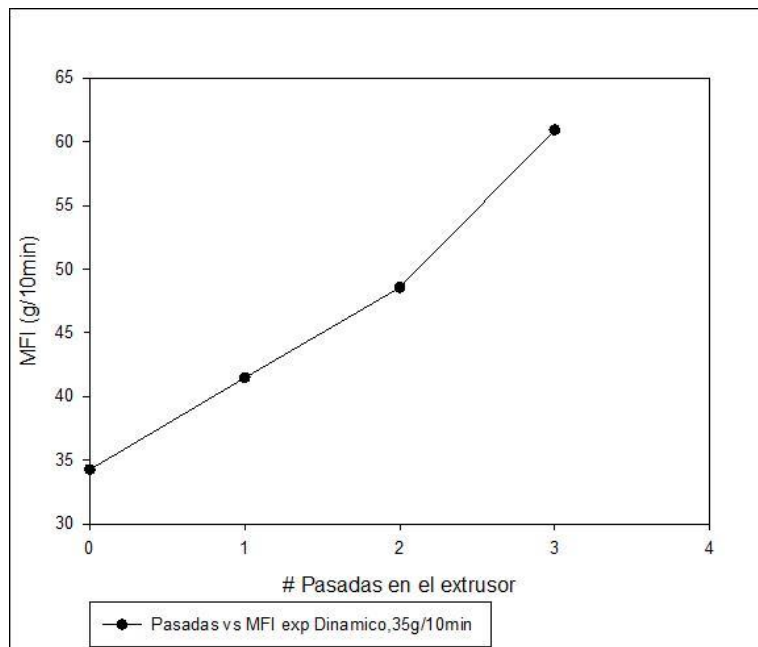
		Muestra de PP; MFI = 4 g/10min	Muestra de PP; MFI = 35 g/10min
°C	No Pasadas	g/10min MFI experimental	g/10min MFI experimental
	0	2.54	34.26
240-260-280	1	3.74	41.47
240-260-280	2	4.41	48.57
240-260-280	3	5.49	60.93

Los resultados mostrados en la tabla anterior demuestran que el MFI del método dinámico corresponden a los tres niveles de temperatura en las zonas del extrusor, teniendo lo siguiente:

240°C, 260°C y 280°C distribuidas en las zonas del extrusor en que se está realizando la extrusión de cada uno de los materiales, los resultados se pueden ver en las **Gráfica 4** y **Gráfica 5**:



Gráfica 4 Resultados experimentales de Índice de Fluidez de la muestra de PP con un MFI inicial de 4g/10min a las condiciones de temperatura Dinámica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)



Gráfica 5 Resultados experimentales del Índice de Fluidez de la muestra de PP con un MFI inicial de 35g/10min a las condiciones de temperatura Dinámica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).

Los datos muestran que el comportamiento del MFI es muy similar con las temperaturas isotérmicas o dinámicas; ya que el incremento de la degradación de los dos materiales de PP se mantienen en el mismo nivel, mostrando casi la misma tendencia en sus curvas. Por lo que se podría decir que, entre mayor sea el perfil de temperatura en el extrusor mayor será la degradación que se obtenga en la muestra extruida; pero entre mayor sea el número de repasadas del material en el extrusor, es decir, entre mayor sea el tiempo de residencia del material en el extrusor el incremento de la degradación será mayor.

3.3.3 Simulación de los Resultados a través del Modelo Propuesto.

Las ventajas que ofrecen las herramientas Matlab y el método Runge Kutta para el desarrollo del modelo matemático, es que permiten determinar la solución de las ecuaciones cinéticas de un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales con cuatro incógnitas y así lograr obtener las predicciones de la degradación térmica del polipropileno a diferentes temperaturas de extrusión y a diferentes números de pasadas por el extrusor.

De manera complementaria a la realización experimental del plan de ensayos planificado en el diseño de experimentos, se han realizado todos los ensayos propuestos utilizando el software de simulación y programación Matlab R2019A. Dicho software nos permite tener en cuenta los parámetros de cálculo especificando previamente las condiciones de proceso, máquina y material.

Se ha configurado el simulador para que las condiciones de proceso utilizadas sean lo más similar posible a las aplicadas en los experimentos reales.

Respecto a la información de los materiales utilizados se ha tomado en cuenta la hoja técnica del proveedor. Las condiciones de proceso empleadas fueron las definidas en el diseño de experimento, junto con ciertos parámetros constantes que se mantienen invariables para todas las simulaciones.

Dentro de los parámetros incluidos cabe destacar los siguientes:

- La velocidad de alimentación se ha considerado con un perfil constante para todas las extrusiones de los dos tipos de PP para cada una de las simulaciones, esto debido a que se quiere tener un perfil constante para poder garantizar la correcta comparación de todos los resultados obtenidos.

- Los pesos moleculares iniciales de los materiales vírgenes de acuerdo a la muestra utilizada para la simulación del modelo matemático fueron obtenidos de literatura para polipropileno.
- El tiempo de residencia para el modelo matemático corresponde al tiempo que tarda en salir del extrusor la primera muestra de polipropileno extruido tomando en cuenta que el extrusor se encuentra vacío.

Las variables independientes para el modelo son: la temperatura (°C), el tiempo de residencia (min) y los valores de los momentos estadísticos que son calculados a través del modelo matemático que se realizó con ayuda del software Matlab y el método numérico Runge Kutta de 4to orden. Ver la **Tabla 19** siguiente:

Tabla 19 Valores iniciales de los parámetros de entrada alimentados al Modelo Matemático considerando las dos muestras de PP (Fuente: Elaboración propia)

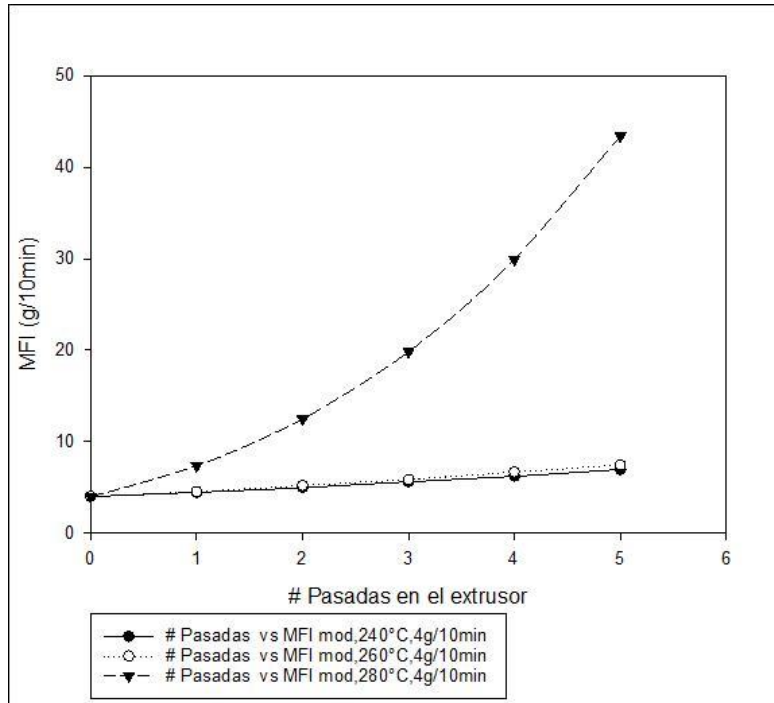
g/10min	°C	min
Muestra	Temperatura	Tiempo residencia
4	240	4
	260	4
	280	14
35	240	5
	260	5
	280	11

Las gráficas obtenidas utilizando las ecuaciones del modelo matemático propuesto y con los datos anteriores de la **Tabla 19** se observan en la **Tabla 20**, las dos muestras de polipropileno con MFI de 4g/10min y 35g/10min van variando los resultados con una tendencia creciente, siendo que la relación entre el parámetro del peso molecular en peso Vs el parámetro de índice de fluidez sean inversamente proporcional.

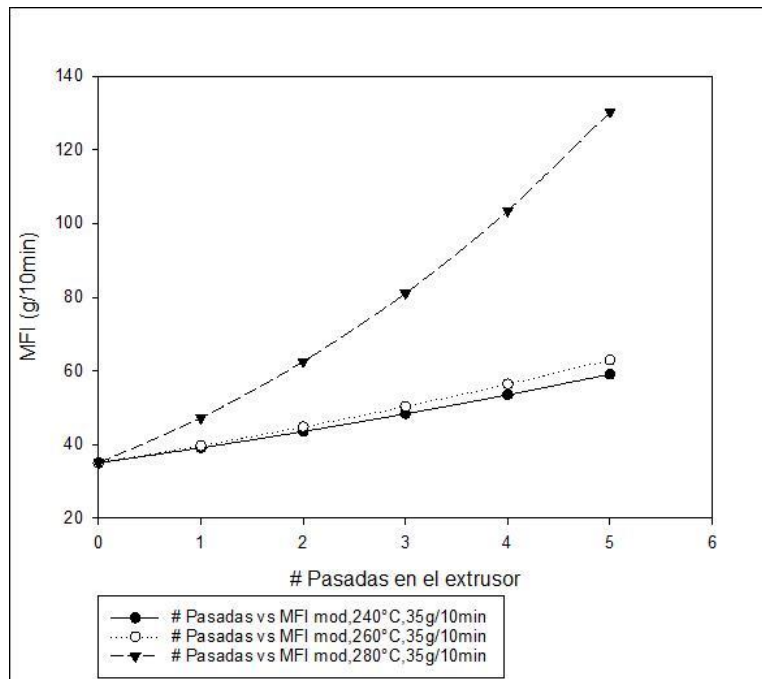
Tabla 20 Resultados obtenidos de la simulación de la muestra de PP con un MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)

		Muestra de PP; MFI = 4 g/10min	Muestra de PP; MFI = 35 g/10min
		g/10min MFI modelo	g/10min MFI modelo
Temperatura 240°C	No Pasadas		
	0	4.000	35.000
	1	4.466	39.083
	2	4.972	43.511
	3	5.614	48.302
	4	6.211	53.477
Temperatura 260°C	0	4.000	35.000
	1	4.530	39.643
	2	5.213	44.731
	3	5.856	50.292
	4	6.679	56.352
	5	7.449	62.941
Temperatura 280°C	0	4.000	35.000
	1	7.368	47.264
	2	12.475	62.481
	3	19.814	81.085
	4	29.928	103.539
	5	43.411	130.335

Una vez que se grafican los datos se obtienen los valores de índice de fluidez del material en función de la temperatura y el número de pasadas en el extrusor, y constituyen la base para la modelación del comportamiento del material para la consideración en la simulación de la degradación térmica del polipropileno mediante métodos numéricos. Ver **Gráfica 6** y **Gráfica 7** respectivamente.

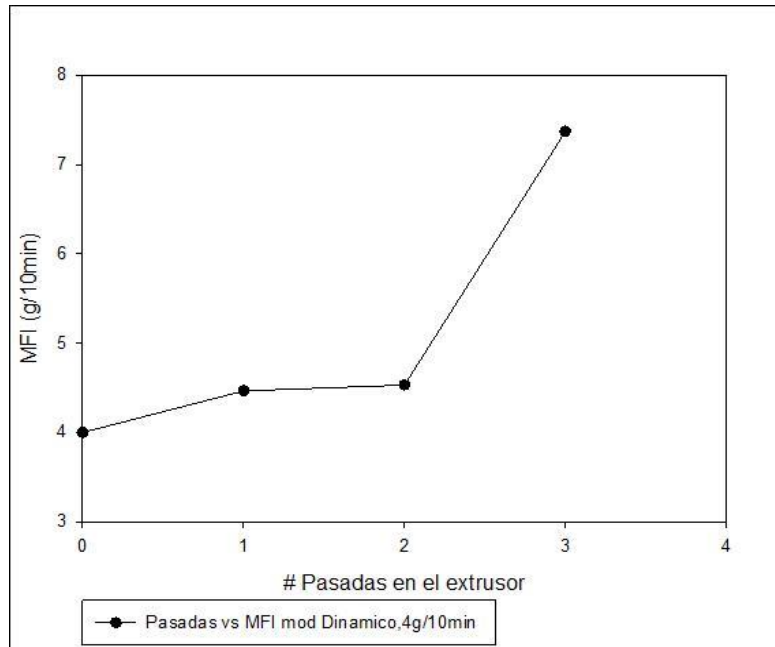


Gráfica 6 Resultados de la simulación del Índice de Fluidéz de la muestra de PP con el MFI inicial de 4g/10min a las condiciones de temperatura Isotérmica 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)

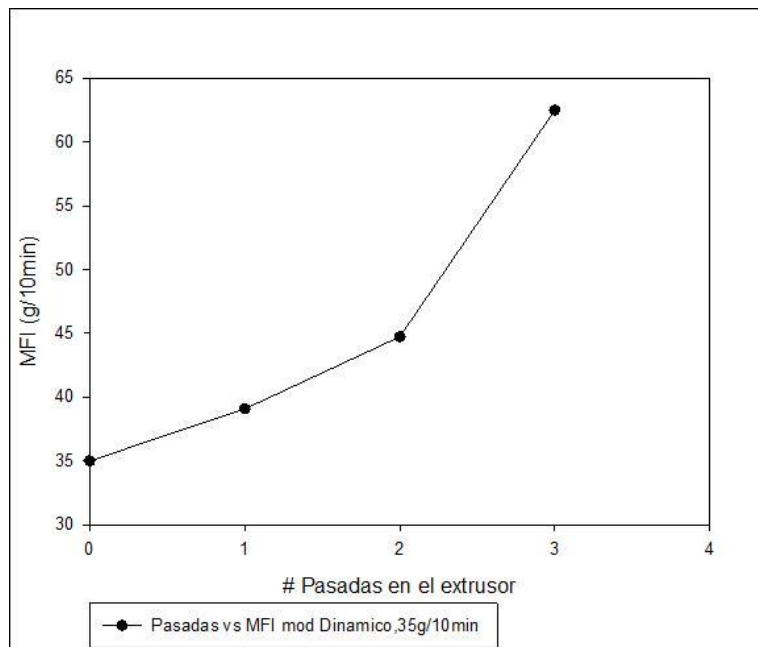


Gráfica 7 Resultados de la simulación del Índice de Fluidéz de la muestra de PP con el MFI inicial de 35g/10min a las condiciones de temperatura Isotérmica 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)

Considerando los datos obtenidos con el método dinámico en las temperaturas de extrusión, de las dos muestras de PP se tiene la **Gráfica 8** y la **Gráfica 9**:



Gráfica 8 Resultados de la simulación del Índice de Fluidez de las muestras de PP con los MFI iniciales de 4g/10min a las condiciones de temperatura Dinámica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)



Gráfica 9 Resultados de la simulación del Índice de Fluidez de las muestras de PP con los MFI iniciales de 35g/10min a las condiciones de temperatura Dinámica considerando 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia)

El comportamiento de las gráficas obtenidas con el modelo matemático propuesto demuestra que entre mayor es el tiempo (pasadas en el extrusor) y mayor sea la temperatura el resultado en las propiedades de Pesos Moleculares e índice de Fluidez (MFI) serán valores más altos.

3.3.4 Validación del Modelo Propuesto.

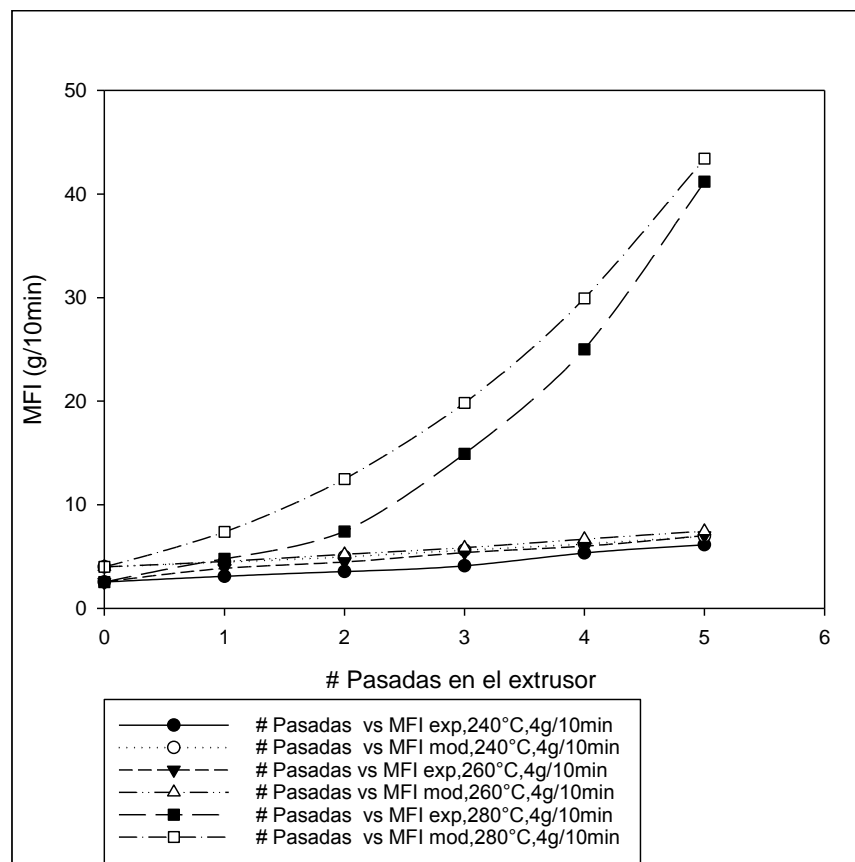
Las muestras utilizadas en el análisis experimental que se procesaron de polipropileno se obtuvieron de dos muestras con fluidez 4g/10min y 35g/10min, se realizaron 5 pasadas en el extrusor obteniéndose en cada pasada una muestra de polipropileno con la finalidad de medir parámetros reológicos como el índice de fluidez a las condiciones estándar (130°C, 2.16g). Las mediciones obtenidas de MFI se identificaron como MFI exp y se compararon con los datos calculados por el modelo de Tzoganakis y Bremner & Rudin, identificadas como MFI mod, los datos se observan en la **Tabla 21** correspondientes a la muestra de fluidez inicial de 4g/10min procesada a una temperatura de 240°C y considerando un tiempo de residencia por pasada de 0.6 min.

Tabla 21 Resultados comparativos de la simulación del modelo respecto a los datos experimentales de las muestra de PP con MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).

	Muestra de PP con 4 g/10min				Muestra de PP con 35 g/10min			
	No Pasadas	min Tiempo	g/10min MFI exp	g/10min MFI mod	No Pasadas	min Tiempo	g/10min MFI exp	g/10min MFI mod
Temperatura 240°C	0	0.0	2.540	4.000	0	0.0	34.260	35.000
	1	0.6	3.090	4.466	1	1.0	35.160	39.083
	2	1.3	3.550	4.972	2	2.0	38.220	43.511
	3	1.9	4.100	5.614	3	3.0	46.370	48.302
	4	2.6	5.340	6.211	4	4.0	50.750	53.477
	5	3.2	6.130	6.965	5	5.0	52.830	59.055
Temperatura 260°C	0	0.0	2.540	4.000	0	0.0	34.260	35.000
	1	0.6	3.860	4.530	1	1.0	43.580	39.643
	2	1.3	4.470	5.213	2	2.0	44.320	44.731
	3	1.9	5.380	5.856	3	3.0	48.460	50.292
	4	2.6	6.000	6.679	4	4.0	53.540	56.352
	5	3.2	7.020	7.449	5	5.0	62.790	62.941
Temperatura 280°C	0	0.0	2.540	4.000	0	0.0	34.260	35.000
	1	2.8	4.770	7.368	1	2.2	41.070	47.264
	2	5.6	7.420	12.475	2	4.4	53.640	62.481
	3	8.4	14.910	19.814	3	6.6	70.600	81.085
	4	11.2	25.020	29.928	4	8.8	91.630	103.539
	5	14.0	41.200	43.411	5	11.0	128.400	130.335

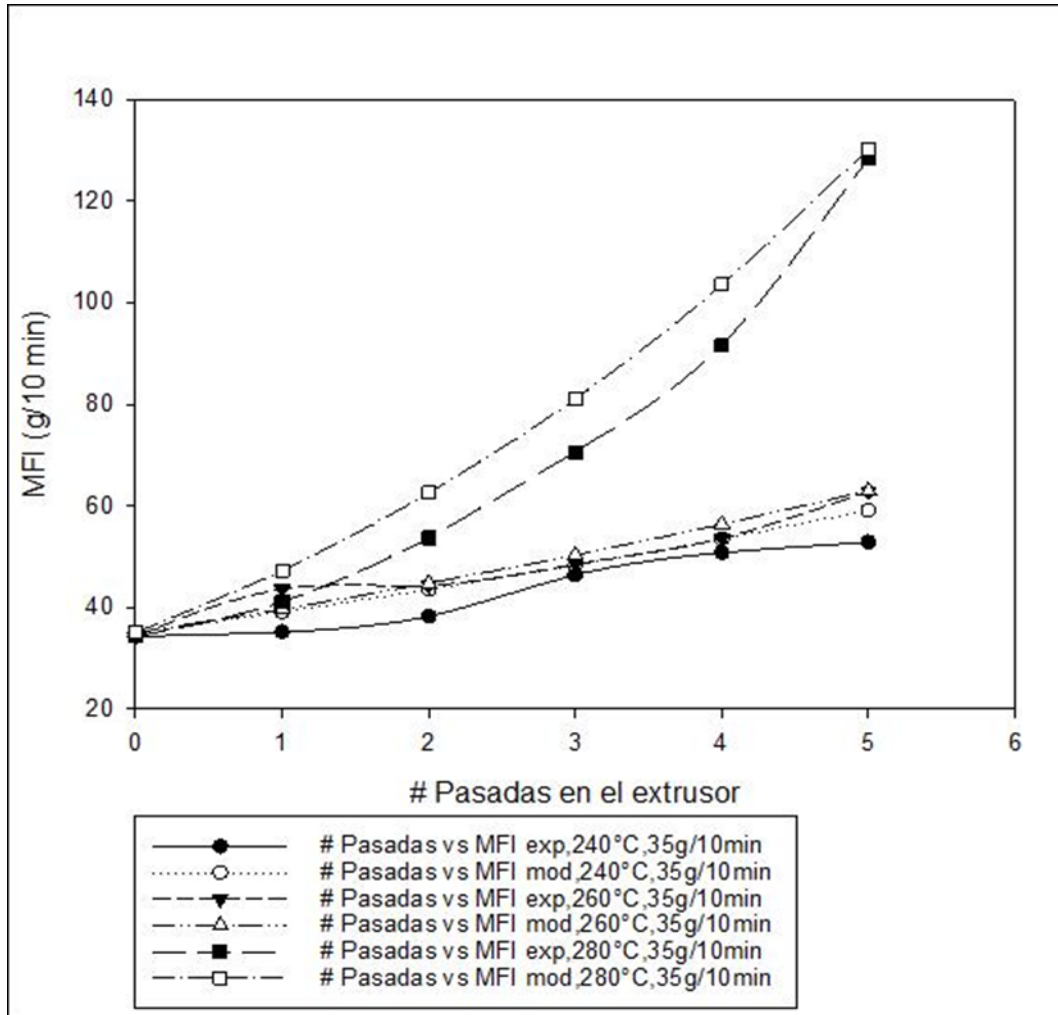
En la **Gráfica 10** se observan las tendencias de los datos obtenidos comparando las mediciones de MFI experimental contra MFI modelo; los resultados muestran valores bastante similares, por lo que la diferencia observada no se considera significativa, ya que es común poder identificar variabilidad en las mediciones de una misma muestra sobre todo cuando las mediciones son en muestras producidas experimentalmente ya que una de las causas más comunes de esto es que la materia prima virgen presente variabilidad debido al control de calidad que se haya tenido durante la producción. Los datos obtenidos con el modelo matemático mantienen la misma tendencia en las tres temperaturas de estudio, lo que significa que el modelo matemático es capaz de replicar valores similares a los datos experimentales.

Los datos obtenidos de la muestra de fluidez 4g/10min, y a 10as temperaturas 240°C, 260°C y 280°C mediante el modelo matemático son significativamente comparables a los valores obtenidos con las mediciones realizadas a las muestras experimentales.



Gráfica 10 Comparación entre resultados experimentales y resultados de la simulación del modelo de la degradación térmica (Muestra de PP de 4g/10min a una temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C),
Fuente: Elaboración propia.

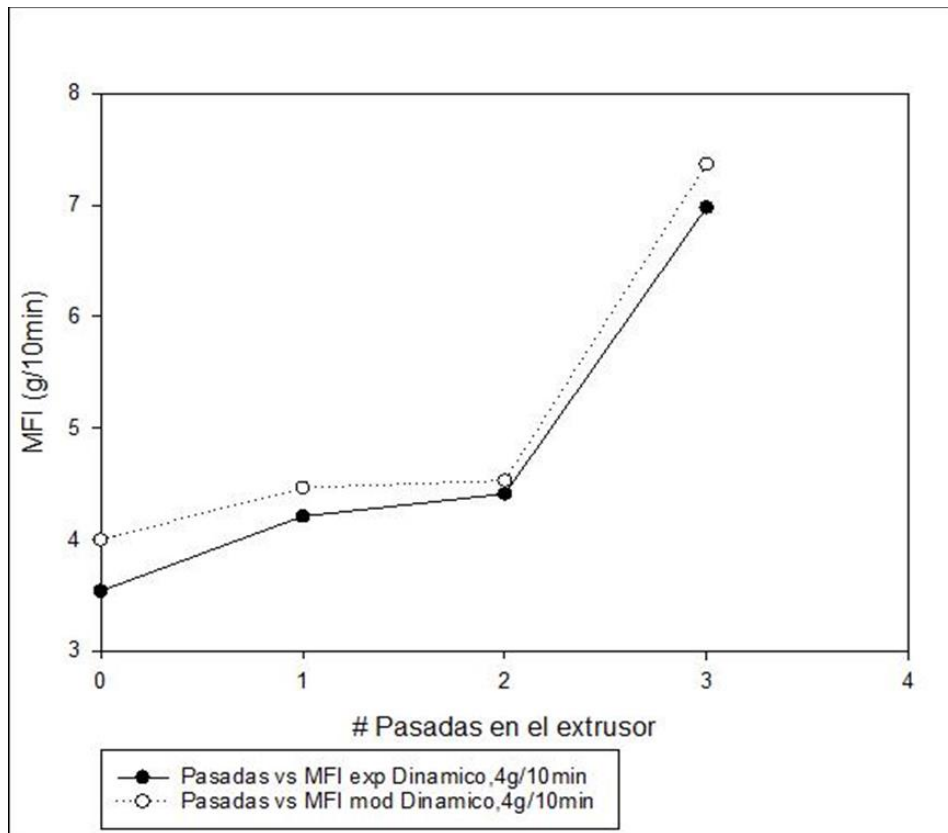
Además, la predicción y comparación de los valores de MFI, pero ahora para la muestra con índice de fluidez de 35g/10min considerando las diferentes temperaturas de procesamiento (240°C, 260°C y 280°C) y el número de pasadas en el extrusor (5 pasadas) se pueden observar en la **Gráfica 11** siguiente:



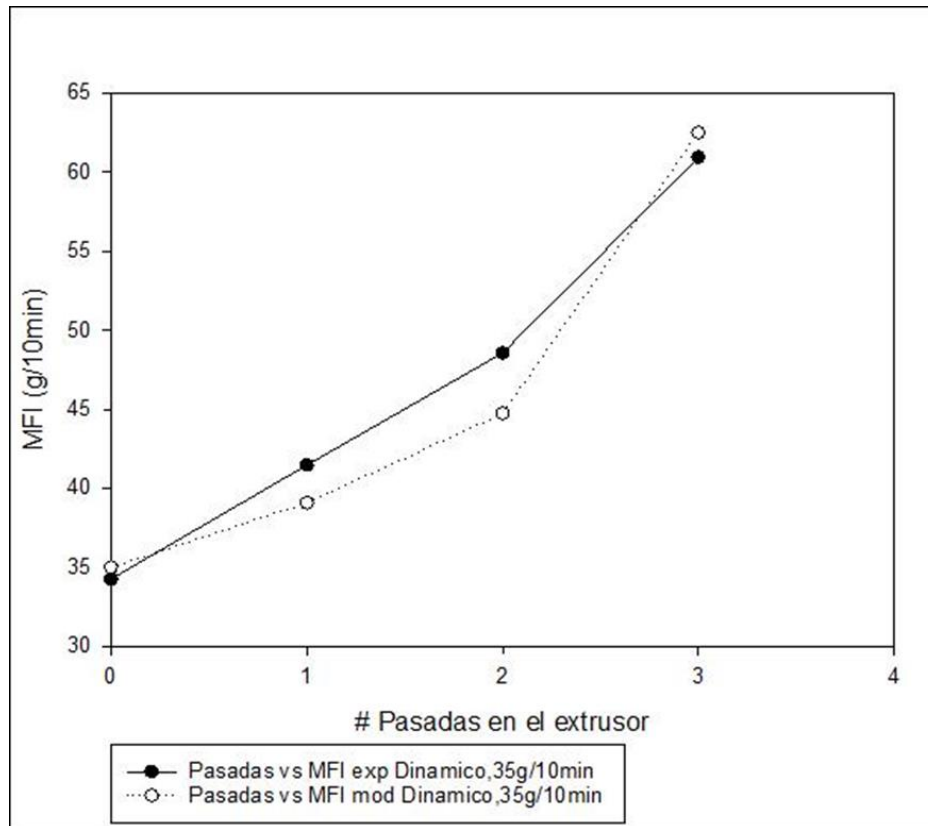
Gráfica 11 Comparación entre resultados experimentales y resultados de la simulación del modelo de la degradación térmica (Muestra de PP de 35g/10min a una temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C), Fuente: Elaboración propia.

Para el caso de los valores obtenidos para las muestras de PP de 4g/10min y 35g/10min con un sistema Dinámico de temperaturas (240°C, 260°C y 280°C) se observan las **Gráfica 12** y **Gráfica 13** que las tendencias son muy similares y que los valores de la curva experimental son comparables a los datos obtenidos por la simulación del modelo matemático propuesto. Los valores del modelo

matemático propuesto se observan ligeramente por encima de los valores experimentales, pero aun así se puede considerar que el modelo refleja una buena aproximación.



Gráfica 12 Comparación entre resultados experimentales y resultados de la simulación del modelo de la degradación térmica (Muestra de PP de 4g/10min a una temperatura Dinámica de 240°C, 260°C y 280°C), Fuente: Elaboración propia.



Gráfica 13 Comparación entre resultados experimentales y resultados de la simulación del modelo de la degradación térmica (Muestra de PP de 35g/10min a una temperatura de Dinámica de 240°C, 260°C y 280°C), Fuente: Elaboración propia.

El análisis experimental con la muestra de polipropileno de fluidez de 35g/10min dio como resultado datos que son significativamente comparables, con los datos que el modelo matemático propone de acuerdo con las condiciones iniciales de los parámetros.

De acuerdo con los datos comparados entre los experimentales y los del modelo matemático se considera que el **modelo matemático** es lo bastante robusto como para mantener **excelentes predicciones en un rango amplio de MFI**; sin embargo, al observar las curvas obtenidas de la comparación entre los datos experimentales contra los datos del modelo no son exactamente iguales, existe un porcentaje de error entre cada punto analizado de la curva, se obtuvieron los promedios de estos porcentajes de error. Estos resultados se pueden observar en la **Tabla 22** y **Tabla 23**:

Tabla 22 Resultados del porcentaje de error de las muestra de PP de MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).

Método Isotérmico		
°C	%	%
Temperatura	ΔMFI = 4 g/10min	ΔMFI = 35 g/10min
240	34.820	8.080
260	19.623	0.554
280	39.656	10.514

Tabla 23 Resultados del porcentaje de error de las muestra de PP de MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Dinámica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).

Método Dinámico		
°C	%	%
Temperatura	ΔMFI = 4 g/10min	ΔMFI = 35 g/10min
240/260/280	14.377	4.592

Los resultados obtenidos de las comparaciones de los porcentajes de error son mayores en el análisis experimental de la muestra de 4g/10min. Por lo que la curva del MFI de 35g/10min tiene valores de error menor en los dos métodos analizados.

3.3.5 Implementación del Modelo.

La implementación del modelo matemático propuesto en este estudio se puede realizar en cualquier planta industrial que se dedique a la producción de plástico.

Conclusiones.

En el presente trabajó se llevó a cabo un estudio de modelación matemática para la reacción reactiva de la degradación del polipropileno de reología controlada con dos niveles iniciales de índice de fluidez de 4g/10min y 35g/10min, así como la caracterización de las muestras adquiridas después de cada reproceso con la finalidad de validar el modelo matemático en términos de índice de fluidez.

Desde un punto de vista meramente técnico, se determinaron condiciones de operación adecuadas para reprocesar al polipropileno de reología controlada, se generaron los análisis experimentales con base a un perfil de temperatura isotérmico y a otro dinámico con base a cinco reprocesos. Para ello se partió de la caracterización de la materia prima de PP virgen y de cada uno de los reprocesos obtenidos del PP, dicha caracterización se apoyó en análisis de medición de índice de fluidez como variable respuesta y como análisis secundarios se realizaron mediciones de infrarrojo FTIR para la identificación del grupo carbonilo y el porcentaje de amarillamiento sólo como apoyo para verificar la degradación del material.

Por otro lado, se encontró que para la degradación del PP el modelo de Tzoganakis y Bremner & Rudin permite calcular el MFI para diferentes temperaturas y tiempos de residencia en un extrusor con bastante exactitud. La innovación más importante del presente estudio, es el haber logrado un modelo matemático en términos de la propiedad más común e importante en la industria de resinas plásticas que es el Índice de Fluidez y que estos resultados sean capaces de simular el comportamiento del PP al ser expuesto a una temperatura durante un tiempo determinado lo cual implica un potencial de aplicación importante en los procesos de transformación de poliolefinas de polipropileno que requieran como análisis el control de la degradación controlada como atributo deseable para lograr características específicas de la materia prima o de la aplicación que se necesita.

Con base a estos estudios se corroboró que entre mayor sea la temperatura de extrusión y mayor sea el tiempo de exposición mayor será la degradación. Los resultados comparativos de las curvas de los datos experimentales comparados con el del modelo matemático, el porcentaje de error es mucho menor con la materia prima con MFI de 35g/10min.

Además, se visualizó que el factor que más influye en la degradación térmica es el tiempo de residencia, ya que los valores en el índice de fluidez fueron mayores a partir del tercer paso de reproceso en el extrusor en las tres temperaturas.

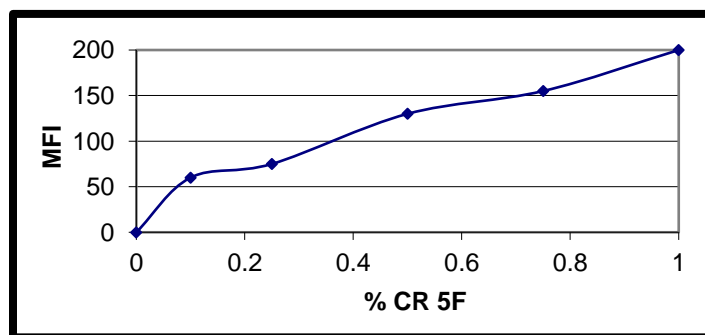
La implementación del modelo matemático propuesto en este estudio, se puede realizar en cualquier empresa que se dedique a la industria plástica, siempre y cuando se puedan identificar las variables de entrada que son: tiempo (min), MFI inicial, temperatura de extrusión (°C) y número de reprocesos. Se considera una etapa para trabajo futuro.

Trabajo Futuro.

Teniendo como base los resultados anteriores, se mencionan enseguida algunas sugerencias para los estudios y aplicaciones futuras de las resinas de reología controlada e implementación del modelo matemático.

Se deberá estudiar la degradación controlada del polipropileno por medio de peróxidos en extrusión reactiva, que esto a su vez, constituye un procedimiento eficiente y económico para el polipropileno en el peso molecular y la distribución de pesos moleculares deseada. El polipropileno y un peróxido orgánico como fuente de radicales libres, se alimentarán al extrusor para obtener polipropileno con pesos moleculares más bajos y distribuciones más estrechas. Como las propiedades del material dependen en gran medida de su peso molecular y su distribución, las propiedades deseadas se conseguirán controlando la degradación, que como es bien conocido en este trabajo, se manifiesta en los polipropilenos en forma de ruptura de cadenas y en consecuencia con un incremento en el Índice de Fluidez. Este último valor, se puede medir continuamente conectando un Reómetro en línea, esto se hace para monitorear la viscosidad del polímero fundido.

También, se deberá estudiar al peróxido en adición al polipropileno para obtener una integración de material y a su vez en los beneficios de manufactura. Tal es el ejemplo del peróxido CR5F del proveedor industrial Polivel inc., el cual, es un peróxido concentrado y es recomendado para ajustar el porcentaje de flujo del polipropileno durante el proceso de extrusión de la fibra. La **Gráfica 14** muestra el efecto del peróxido CR5F contra el porcentaje de flujo de la fibra, en la cual se observa un incremento de flujo debido al incremento mínimo del porcentaje de material peróxido CR5F (Polivel inc, 1999).



Gráfica 14 Efecto del Peróxido CR5F contra el MFI para un homopolímero de 35 MFI (CR5F vs MFI), Fuente: Elaboración propia.

Glosario.

1. **Degradación:** Es una disminución de las propiedades físicas y/o químicas de un material.
2. **Polipropileno:** Es un termoplástico semicristalino, que se produce polimerizando propileno en presencia de un catalizador estéreo específico.
3. **Homopolímero:** Polímero constituido por la repetición de un único monómero (cadena homogénea).
4. **Proceso:** Es una secuencia de pasos dispuesta con algún tipo de lógica que se enfoca en lograr algún resultado específico.
5. **Extrusión:** Es un proceso utilizado para crear objetos con sección transversal definida y fija. El material se empuja o se extrae a través de un troquel de una sección transversal deseada.
6. **Extrusor:** Es una máquina que da forma a una masa plástica, haciéndola salir por una abertura especialmente dispuesta.
7. **Extrusor industrial:** Es un proceso en el que se moldea un material y se aplana, se comprime al punto de darle forma de lámina o cualquier de otra forma, el proceso es por lo general industrial.
8. **Pesos Moleculares:** Es el resultado de multiplicar el peso molecular de la unidad repetitiva (mero) por el grado de polimerización.
9. **Cromatografía de gases (GPC):** Es la técnica a elegir para la separación de compuestos orgánicos e inorgánicos térmicamente estables y volátiles.
10. **Índice de Fluidéz:** La viscosidad de un polímero tiene mucho que ver con el peso molecular del mismo y el peso molecular tiene una relación directa con sus propiedades, por tanto, la medición de la viscosidad se convierte en importante para determinar las propiedades de un plástico. Es el dato reológico más utilizado para examinar y estudiar el comportamiento de los plásticos. Es #gramos a 230°C que puede pasar a través de un orificio de 2,0955 mm durante 10 min bajo una presión de 2160 gramos fuerza.
11. **Análisis Infrarrojo (FTIR):** Es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula.

12. **Plastómetro:** Es un instrumento utilizado para determinar las propiedades fluidas de una resina termoplástica forzando la resina fundida dentro de la abertura u orificio de un troquel a presión y temperatura dadas.
13. **Reología:** Es la especialidad de la física centrada en el análisis de los principios que determinan cómo se mueven los fluidos.
14. **Plásticos:** Son aquellos materiales que, compuestos por resinas, proteínas y otras sustancias, son fáciles de moldear y pueden modificar su forma de manera permanente a partir de una cierta compresión y temperatura.
15. **Resina:** Es una sustancia pastosa o sólida que se obtiene de manera natural a partir de una secreción orgánica de ciertos plásticos.
16. **Cinética:** Estudia el análisis del movimiento, dejando de lado el estudio de las fuerzas que lo originan. Por lo tanto, suele estudiar la trayectoria de un cuerpo en movimiento en función del tiempo.
17. **Proceso isotérmico:** Es el proceso de compresión mediante el cual la temperatura se mantiene constante pero el volumen y la presión varían.
18. **Proceso dinámico:** Es el proceso de compresión mediante el cual la temperatura, el volumen y la presión varían.
19. **Películas bioorientadas:** Es el producto obtenido después de un proceso de extrusión de plásticos con una deformación longitudinal y una transversal.
20. **Innovación:** Se asocia a la creatividad, se trata de un cambio o de una modificación que supone la creación o la puesta en marcha de algo novedoso, de esta manera, la innovación también aparece vinculada al progreso.
21. **Longitud de onda:** Es la separación que se registra entre dos puntos correspondientes de ondulaciones que son consecutivas.
22. **Temperatura de fusión:** El polímero funde por acción mecánica en combinación con la elevación de su temperatura por medio de calentamiento del cañón.

Anexos.

Las mediciones de infrarrojo FTIR (Fourier Transmission Infrared Range) se pueden observar a continuación en la

Ilustración 17 estos infrarrojos son de las muestras que fueron extruidas a 240°C de las 5 pasadas en el extrusor con la finalidad de poder observar que componente cambio o incremento su absorción en la curva de Transmitancia (%) Vs Longitud de onda (cm-1), uno de los componentes con mayor importancia es el grupo carbonilo (C=O) el cual absorbe en una longitud de onda de 1740 cm-1 aproximadamente. Al realizar esta identificación de este radical químico nos ayuda a saber si existe material degradado, es decir el C=O nos sirve para identificar cualitativamente si existe un proceso de degradación, entre mayor sea el pico de la absorción en esta zona mayor será la degradación existente en el compuesto o muestra analizada. Por lo que al comparar todas las curvas de FTIR realizadas a los experimentos deberíamos encontrar de acuerdo a los incrementos de las temperaturas y de los pasos de reproceso en el extrusor un incremento en la curva de la identificación del grupo carbonilo (1740 cm-1) como presencia de una degradación térmica.

De las muestras extruidas a la temperatura de 240°C se observa que el grupo carbonilo va incrementando ligeramente sobre todo si se compara la muestra virgen respecto a la muestra del quinto reproceso. Ver **Ilustración 17**

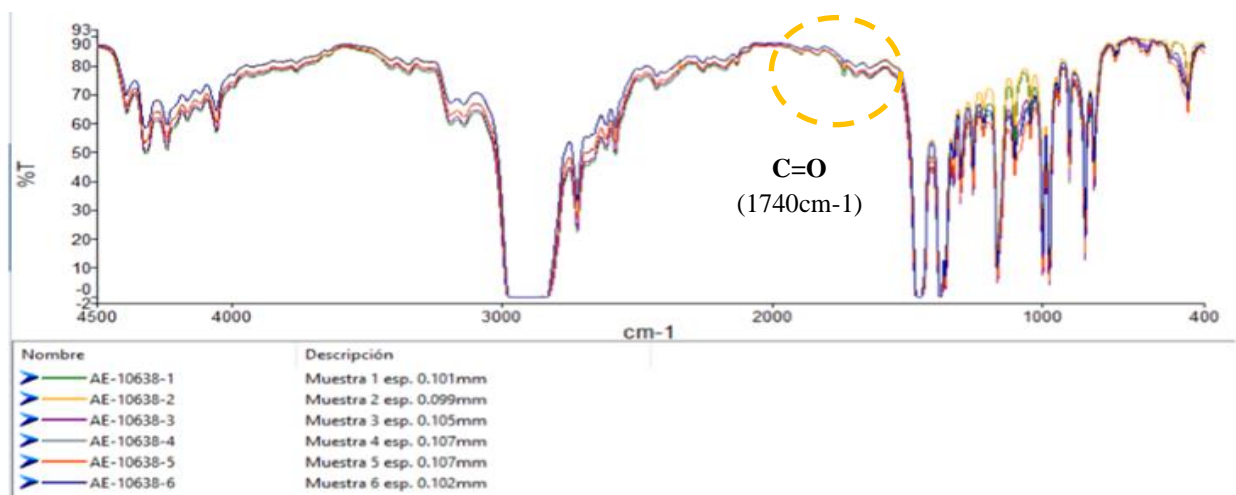


Ilustración 17 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=4g/10min a una Temperatura de 240°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.

Las mediciones de infrarrojo FTIR para las muestras que fueron extruidas a 260°C de las 5 pasadas en el extrusor se identifican en la **Ilustración 18** con la finalidad observar los incrementos en la absorción de la curva de Transmitancia (%) Vs Longitud de onda (cm-1), uno de los componentes con mayor importancia es el grupo carbonilo (C=O) el cual absorbe en un longitud de onda de 1740 cm-1 aproximadamente, en estas curvas de FTIR se debería identificar que la curva en la longitud de onda de 1740 cm-1 tiende a ensancharse ligeramente más ya que a mayor temperatura mayor degradación por lo tanto es posible identificar el C=O con mayor precisión.

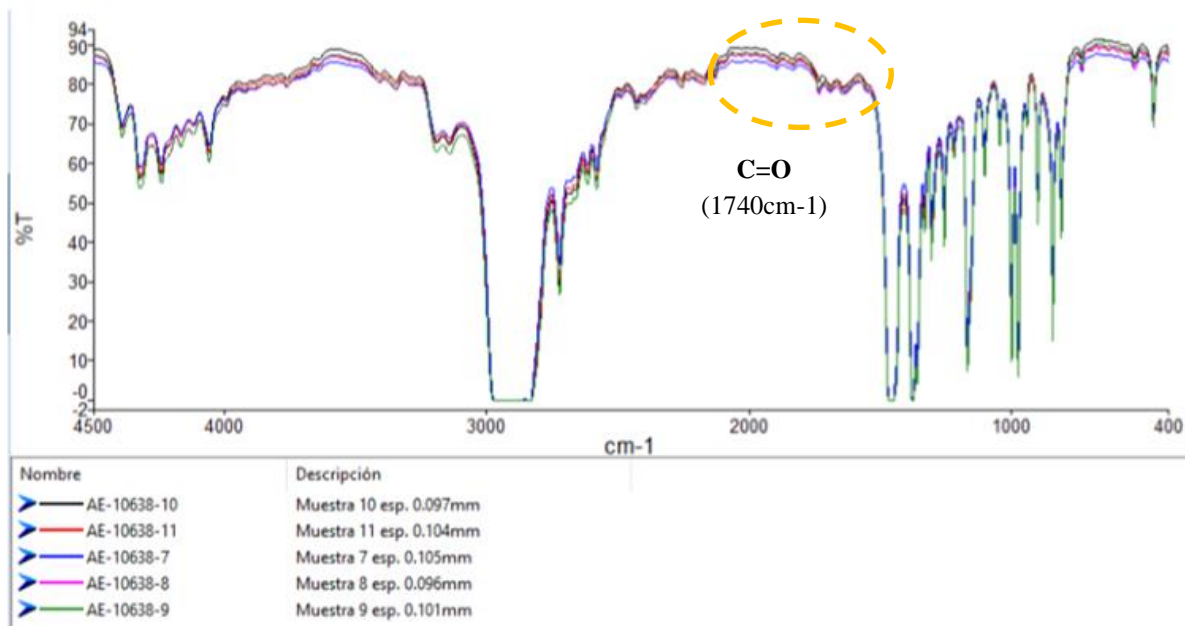


Ilustración 18 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=4g/10min a una Temperatura de 260°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.

En estos espectros es posible identificar un incremento en la absorción del grupo carbonilo, grupo característico de la degradación por lo que al igual que en la temperatura de 240°C se identifica un comportamiento similar, es decir, conforme incrementan el número de pasadas en el extrusor se observa un incremento en el grupo carbonilo.

Además, las mediciones de infrarrojo para las muestras que fueron extruidas a 280°C tomando en cuenta las 5 pasadas en el extrusor se observan en la **Ilustración 19** para identificar los incremento en la absorción de la curva de Transmitancia (%) Vs Longitud de onda (cm-1), uno de los

componentes con mayor importancia es el grupo carbonilo (C=O) el cual absorbe en un longitud de onda de 1740 cm^{-1} aproximadamente.

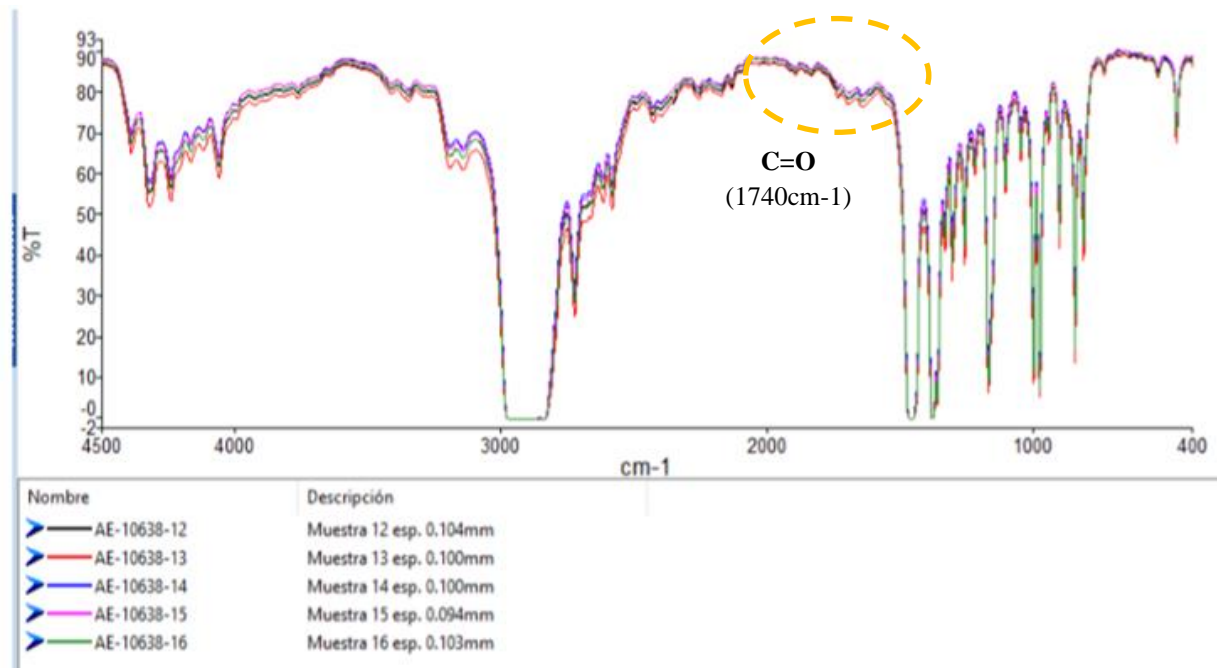


Ilustración 19 Análisis FTIR de las muestras de PP con $\text{MFI}=4\text{g}/10\text{min}$ a una Temperatura de 280°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.

Para los espectros de las muestras de 280°C se observa mayor incremento en el grupo carbonilo; además, se puede ver que los picos del polipropileno en 3000 cm^{-1} aproximadamente se comienzan a ser más achatados, esto también es resultado de la degradación.

Los espectros de infrarrojo de las muestras extruidas con el perfil dinámico de temperatura 240°C en la primera pasada, 260°C en la segunda pasada y 280°C con la tercera pasada, se pueden observar en la **Ilustración 20**:

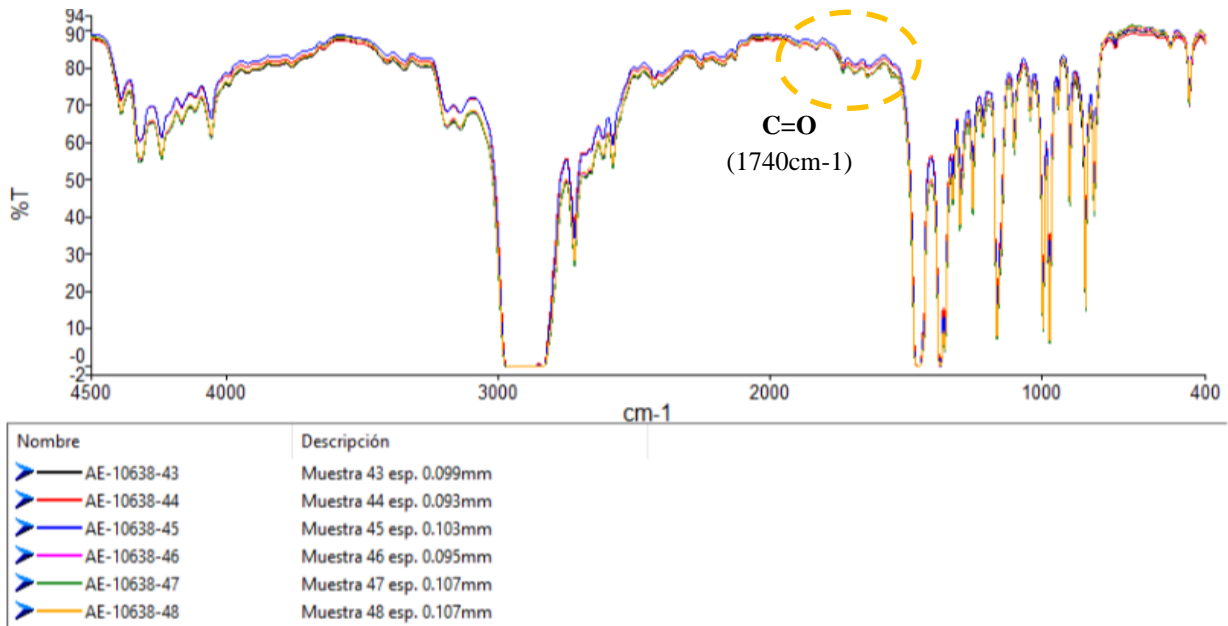


Ilustración 20 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=4g/10min a una Temperatura de 240°C, 260°C y 280°C, los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.

Los espectros de infrarrojo de las muestras de la materia prima con MFI de 4g/10min en el método dinámico, se observan que las absorciones del grupo carbonilo es mayor en la muestra que fue procesada a 280°C por lo que se comprueba que a mayor temperatura la degradación es más evidente en el polímero.

Los análisis de infrarrojo muestran las comparaciones realizadas de los reprocesos por temperatura. Con la finalidad de ver alguna diferencia significativa en la composición o en la absorción de los grupos característicos de la degradación.

En la **Ilustración 21** se observan los espectros obtenidos de las cinco pasadas en el extrusor de la materia prima de MFI= 35g/10min a 240°C.

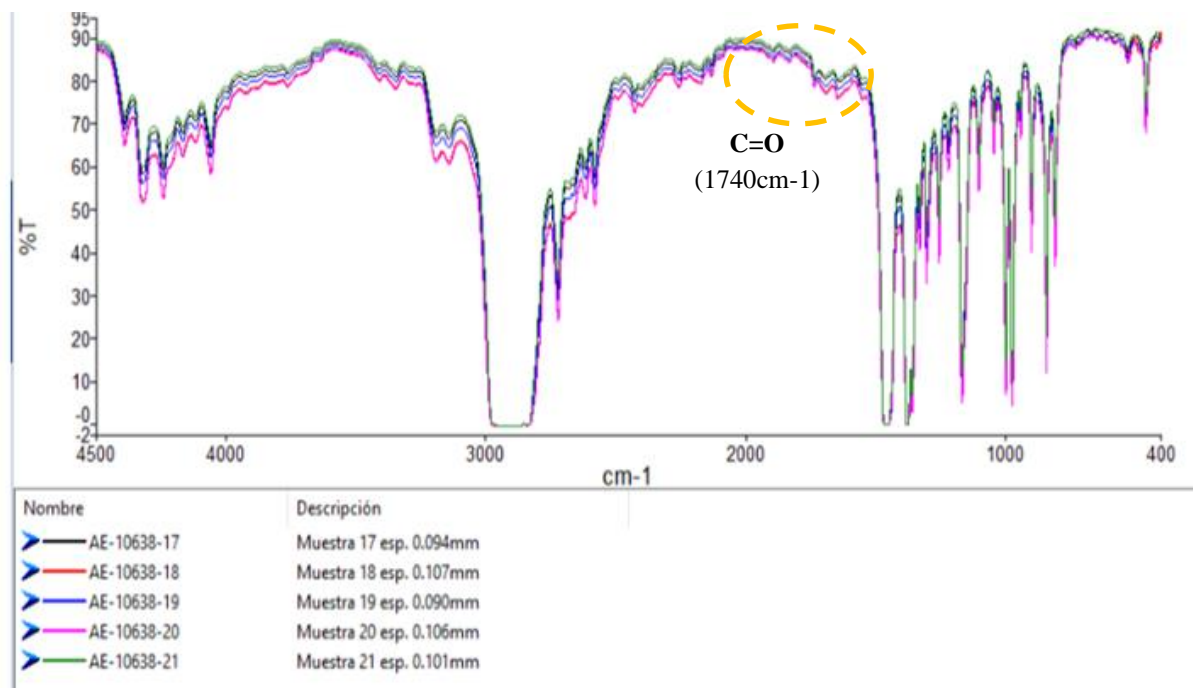


Ilustración 21 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=35g/10min a una Temperatura de 240°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.

En los espectros de infrarrojo obtenidos se puede ver que el área bajo la curva en el pico de 1740 cm-1 se tiene una absorción significativa el cual corresponde al grupo carbonilo (C=O), se observa que a una misma temperatura las muestras reprocesadas incrementan la degradación conforme se incrementan los pasos de extrusión.

Después se muestran en la **Ilustración 22** los espectros a una temperatura de 260°C, teniendo lo siguiente:

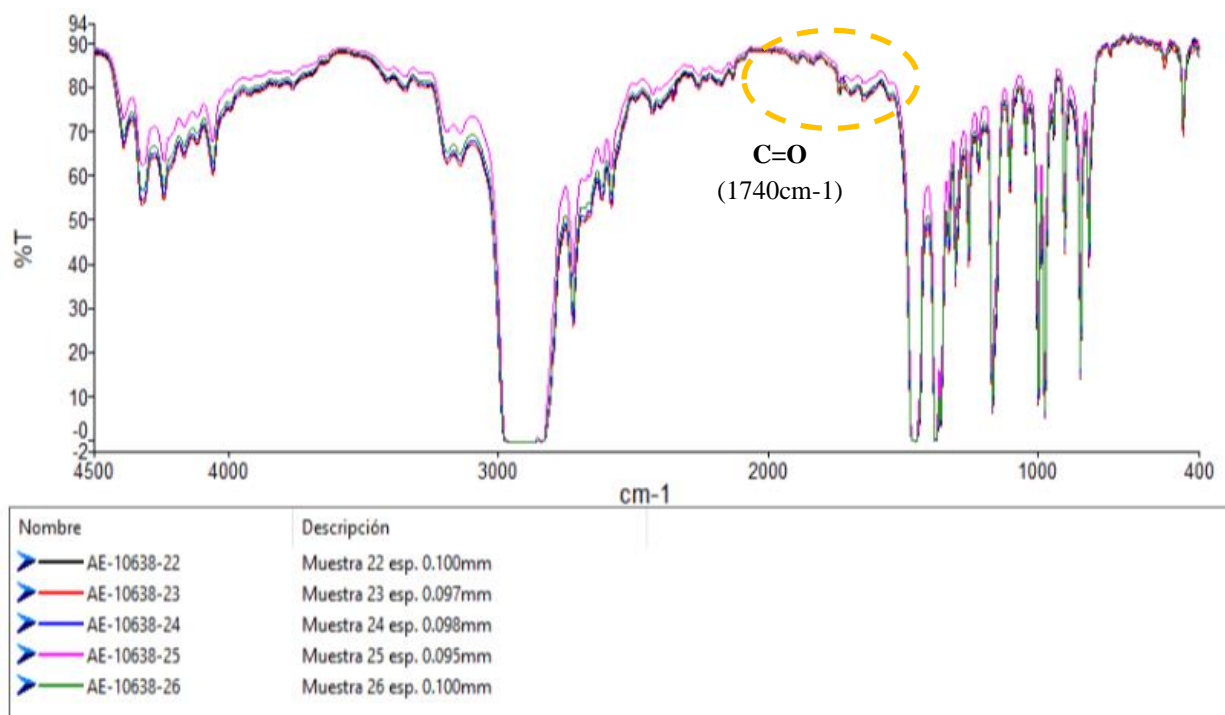


Ilustración 22 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=35g/10min a una Temperatura de 260°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.

Los espectros de las muestras extruidas a 260°C muestran el grupo de degradación la mayoría de los picos de la composición no muestran diferencias significativas, lo que demuestra que el material se ha degradado, pero aún permanecen las características iniciales del material, sólo en la presencia del grupo carbonilo es donde se encuentra la principal diferencia.

En la **Ilustración 23** se observan los espectros obtenidos a 280°C,

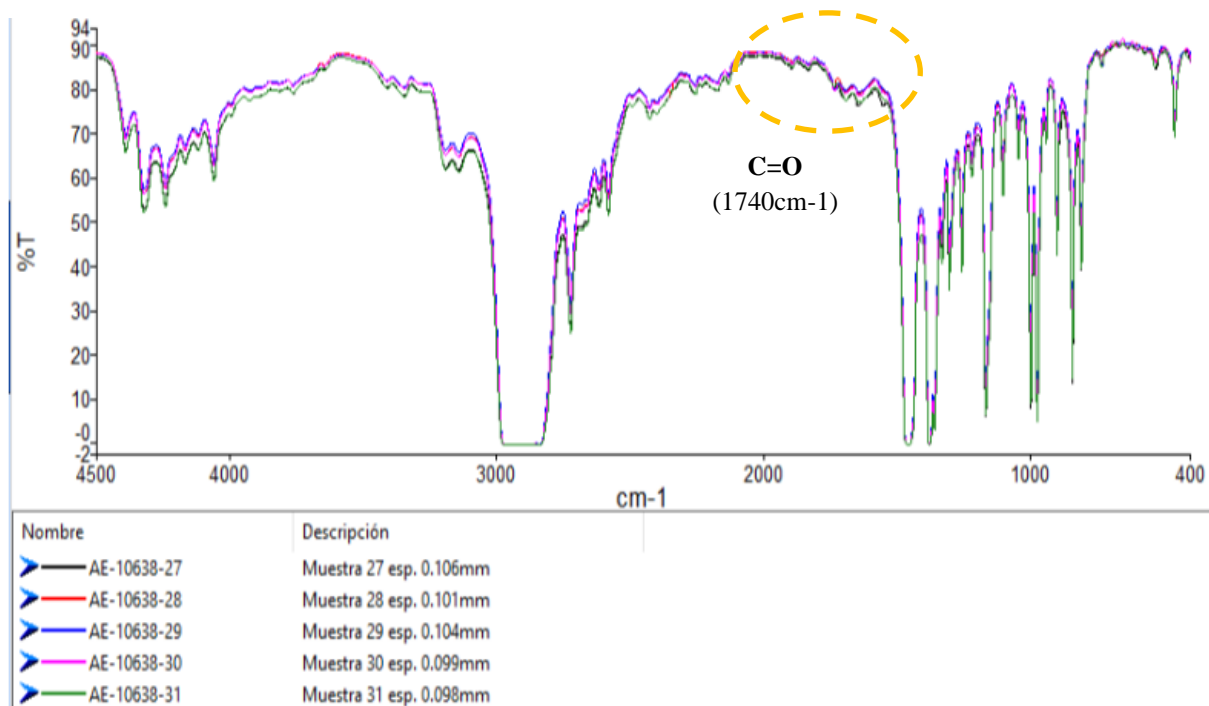


Ilustración 23 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=35g/10min a una Temperatura de 280°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.

La identificación del grupo carbonilo en 1740 cm^{-1} aproximadamente se observa mucho más pronunciado, es decir la degradación en estas muestras son más representativas lo que pudiera decirse que el material se degradado a 280°C; además, se observa que los picos característicos del polipropileno (3000 cm^{-1}) se encuentran más achatados lo que significa que la cadena principal del polímero empieza a sufrir transformaciones.

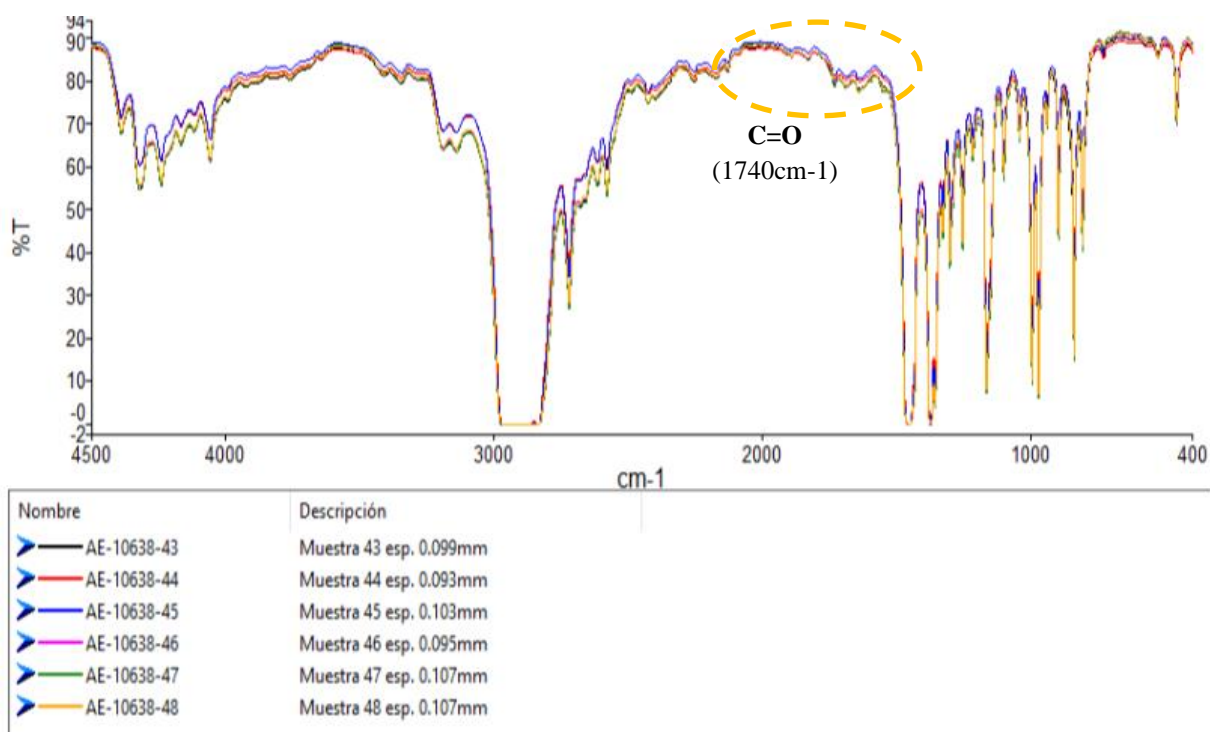


Ilustración 24 Análisis FTIR de las muestras de PP con MFI=35g/10min a una Temperatura de 240°C, 260°C y 280°C y los espectros corresponden a las 5 pasadas del material en el extrusor, Fuente: Elaboración propia.

En el análisis de infrarrojo en la **Ilustración 24** se observa la presencia del grupo de degradación (C=O), este aumenta conforme aumenta la temperatura y las repasadas del material en el extrusor, de acuerdo a esto ayudará para complementar la información que se obtenga del modelo matemático, ya que los datos experimentales muestran que en la realidad el material de polipropileno al ser expuesto a una mayor temperatura y mayor tiempo en el extrusor la degradación tiende a aumentar, esto se pudo comprobar con la identificación del grupo carbonilo en el FTIR (C=O) y con el aumento en los valores de la medición del índice de fluidez, por lo que al utilizar el modelo matemático debería esperarse un comportamiento similar a los resultados obtenidos, es decir que la comparación entre la curva del modelo de los resultados de MFI sea comparable a la curva de los resultados obtenidos de la experimentación.

Los datos obtenidos del % Amarillamiento se observan en la **Tabla 24** y **Tabla 25** siendo los siguientes:

Tabla 24 Resultados comparativos del % Amarillamiento de los datos experimentales de las muestra de PP con MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Isotérmica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).

Método Isotérmico			% Amarillez	
Código	Muestra	T (°c)	4 g/10min	35 g/10min
0	Virgen		-0.3	-0.58
1	Resina	240	-0.27	-0.52
2	Rec1	240	-0.37	-0.62
3	Rec2	240	-0.54	-0.44
4	Rec3	240	-0.33	-0.58
5	Rec4	240	-0.53	-0.48
0	Virgen			
1	Resina	260	-0.49	-0.60
2	Rec1	260	-0.43	-0.50
3	Rec2	260	-0.55	-0.38
4	Rec3	260	-0.39	-0.45
5	Rec4	260	-0.48	-0.52
0	Virgen			
1	Resina	280	-0.57	-0.75
2	Rec1	280	-0.38	-0.44
3	Rec2	280	-0.31	-0.46
4	Rec3	280	-0.36	-0.55
5	Rec4	280	-0.32	-0.44

Tabla 25 Resultados comparativos del % Amarillamiento de los datos experimentales de las muestra de PP con MFI de 4g/10min y 35g/10min a condiciones de temperatura Dinámica de 240°C, 260°C y 280°C (Fuente: Elaboración propia).

Método Dinámico			% Amarillez	
Código	Muestra	T (°c)	4 g/10min	35 g/10min
0	Virgen	240/260/280	-0.30	-0.58
1	Resina		-0.32	-0.42
2	Rec1		-0.36	-0.47
3	Rec2		-0.34	-0.47

Referencias.

- aspigen, I. (s.f.). <https://tarwi.lamolina.edu.pe/~ivans/aspigen.pdf> · Archivo PDF.
- C. Tzoganakis, J. V. (1998). *Polymer Eng. Sci.*
- Cárdenas. (1976). *Polym. Chem.*
- Carrasquero, F. L. (2004). *Fundamentos de los Polímeros*. Venezuela.
- Cedeño, Á. F. (2006). Aplicaciones del Melt Flow Index en la industria de procesamiento de plásticos. *Revista Tecnológica ESPOL*, 79-84.
- Cheng, C. C. (1999.). *Exxon Chemical Company, TX.*
- Dostal, H. A. (1935). *Phys. Chem. Abt. B*, , 29 - 299.
- Góngora Pérez, J. P. (2014). La Industria del Plástico en México y el mundo. En *Comercio Exterior*.
- Harris, R. M., & Ahmed, M. (1982). *Coloring Technology for Plastics*. Plastics Design Library.
- Heizer, J. y. (2004). *Principios de Administración de Operaciones* (Quinta Edición ed.). México: Pearson Educación.
- J. Tocháček, J. J. (2014). *Processing degradation index (PDI)*. Polymer testing.
- Katz, H. a. (1964). *Chem. Eng. Sci.* .
- Matyjaszewski, K. (2000). *ACS symposium series 768*. Washington DC: American Chemical Society.
- MPEI María Elena Onofre-Barragán, D. H.-A. (2015). Estudio del impacto de las transacciones de manejo de materiales en la exactitud de inventarios para empresas manufactureras. *Congreso Internacional Academia Journals* (págs.). Celaya, Guanajuato: Academia Journals.
- Muller, M. (2005). *Fundamentos de Administración de Inventarios*. Bogotá: Norma.
- Ogawa, H. S. (2013). *Review on Development of Polypropylene Manufacturing Process"*. Sumitomo Chemical Co.
- Pérez, J. P. (Sep y Oct 2014). La Industria del Plástico en México y el mundo. En *Comercio Exterior*.
- Pulido, H. G. (3a edición). *Análisis y Diseño de Experimentos*. Mex: Mc Graw Hill.

- R. Raff, A. Z. (1975). *Polypropylene fibers science and technology*. UCD Library.
- Raymond, C. (1999). *Chemistry*. McGraw-Hill Collage.
- Rudin, T. B. (1990). Melt Flow Index Values and Molecular Weight Distribution of Commercial Thermoplastics. En I. John Wiley & Sons, *Journal of Applied Polymer Science* (págs. 1617 - 1627).
- Rudin, T. B. (1990). *Melt Flow Index Values and Molecular Weight of Distributions of Commercial Thermoplastics* (Vol. 41). Journal of Applied Polymers Science.
- Sperling, L. H. (1992). *Introduction to physical Polymer Science*.
- White, B. J. (1995). *Int. Polym. Process*.