

00571  
2ej.  
1  
1980

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION Y CARÁCTERIZACION TERMICA Y MECANICA DEL

POLIMETACRILATO DE METILO

PLASTIFICADO

CON CICLOPENTADIENO Y DICICLOPENTADIENO

T E S I S

Que para obtener el grado de  
Maestría en Ciencias químicas  
especialidad en fisicoquímica

P R E S E N T A

Gabriela Rueda de la Garza

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

México D.F.,

1980



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## INDICE

### 1.0 INTRODUCCION

- 1.1 Antecedentes y objetivos
- 1.2 Análisis bibliográfico
- 1.3 Nomenclatura utilizada

### 2.0 GENERALIDADES SOBRE PLASTIFICANTES

- 2.1 Clasificación de los plastificantes
- 2.2 Función de los plastificantes
- 2.3 Propiedades de los plastificantes
  - 2.31 Compatibilidad
  - 2.32 Eficiencia
  - 2.33 Permanencia
- 2.4 El mecanismo de la plastificación
- 2.5 Plastificantes para acrílicos
  - 2.51 Propiedades físicas de los monómeros acrílicos
  - 2.52 Química de los monómeros acrílicos
  - 2.53 Compatibilidad de los plastificantes para polímeros acrílicos.
    - 2.531 Predicción de la compatibilidad a partir de los parámetros de solubilidad
    - 2.532 Plastificantes para acrílicos
- 2.6 Ciclopentadieno y dicitlopentadieno
  - 2.61 Obtención de ciclopentadieno y de dicitlopentadieno
  - 2.62 Propiedades físicas del ciclopentadieno y del dicitlopentadieno
  - 2.63 Propiedades químicas del ciclopentadieno
    - 2.631 Adición diénica
    - 2.632 Condensación
    - 2.633 Derivados metálicos
    - 2.634 Derivados halogenados
  - 2.64 Propiedades químicas del dicitlopentadieno
    - 2.641 Reacción con ácido sulfúrico
    - 2.642 Reacción con ácido nítrico y

- nitrocompuestos
- 2.643 Derivados de halógenos
- 2.644 Hidrogenación
- 2.645 Oxidación
- 2.646 Reacción con azufre
- 2.65 Usos del ciclopentadieno y del dicitlopenta  
dieno como plastificantes

### 3.0 METODOS DE EVALUACION DE PLASTIFICANTES

- 3.1 Determinación de la compatibilidad
- 3.2 Evaluación de la permanencia
  - 3.21 Determinación de la volatilidad
  - 3.22 Determinación de la migración
  - 3.23 Resistencia a la extracción por disolventes
  - 3.24 Estabilidad del plastificante a la luz y a  
altas temperaturas
- 3.3 Evaluación de la eficiencia
  - 3.31 Propiedades mecánicas
  - 3.32 Resistencia a la tensión
  - 3.33 Resistencia a la flexión
  - 3.34 Módulo de elasticidad
  - 3.35 Dureza
  - 3.36 Determinación del comportamiento de un  
plastificante en función de la temperatura

### 4.0 FUNDAMENTO DE LAS TECNICAS DE CARACTERIZACION UTILIZADAS

- 4.1 Espectroscopía de infrarrojo
- 4.2 Resonancia magnética nuclear
- 4.3 Análisis térmico
- 4.4 Propiedades mecánicas

### 5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

- 5.1 Síntesis
  - 5.11 Reactivos
  - 5.12 Purificación
  - 5.13 Preparación del PMMA modificado con ciclopen  
tadieno y dicitlopentadieno
  - 5.14 Fabricación de moldes

## 5.2 Caracterización

- 5.21 Espectroscopía de infrarrojo
- 5.22 Resonancia magnética nuclear
- 5.23 Análisis térmico
  - 5.231 Calorimetría diferencial de barrido
  - 5.232 Termogravimetría
- 5.24 Caracterización mecánica
  - 5.241 Dureza
  - 5.242 Resistencia a la tensión
  - 5.243 Resistencia a la flexión

## 6.0 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- 6.1 Espectroscopía de infrarrojo
  - 6.11 Conclusión
- 6.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
  - 6.21 Conclusión
- 6.3 Determinación de la solubilidad de PMMA en ciclo pentadieno y dicitlopentadieno
- 6.4 Calorimetría diferencial de barrido
  - 6.41 Conclusiones
- 6.5 Termogravimetría
  - 6.51 Conclusiones
- 6.6 Pruebas mecánicas
  - 6.61 Ensayo de dureza
    - 6.612 Discusión de resultados
  - 6.62 Ensayo por tensión
    - 6.621 Discusión de resultados
  - 6.63 Ensayo por flexión
    - 6.631 Discusión de resultados
  - 6.64 Conclusión final sobre el comportamiento mecánico observado en el PMMA modificado con ciclopentadieno y dicitlopentadieno
- 6.7 Conclusiones finales

## 7.0 BIBLIOGRAFIA

## 1.0 INTRODUCCION

### 1.1 ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

El hombre siempre ha dependido de los materiales para la solución de los problemas que sus necesidades le plantean, basa su juicio de selección principalmente en las características físicas, químicas y mecánicas del material que mejor se adecúe a la solución de un problema específico. Así cuando se trata de envasar una bebida, se exigirá al material del recipiente que no altere su sabor, color, olor, que tenga buenas propiedades técnicas, que sea ligero para su transporte y que su costo sea reducido en comparación con otros materiales alternos.

Desde el punto de vista de la ingeniería, los materiales se dividen en tres familias: metálicos, cerámicos y poliméricos. Cada uno exhibe diferentes características físicas, químicas y mecánicas, que los hacen atractivos para un uso determinado.

La gran demanda de materiales nuevos y mejores, con una mayor diversidad de aplicaciones, ha provocado un crecimiento asombroso de los materiales poliméricos y de su industria, lo que ha propiciado la investigación de nuevas formulaciones de productos plásticos con el fin de que cumplan con requerimientos muy específicos.

Puede decirse que la industria de los materiales poliméricos empezó con el descubrimiento de la nitrocelulosa por Henri Braconot en 1833. En 1868, John W. Wyatt produjo el primer plástico sintético al combinar la nitrocelulosa con el alcantor, lo llamó celuloide. Cuarenta años después el Dr. Leo H. Baekeland, sintetizó una resina a partir de fenol y formaldehído, conocida como baquelita.

En 1927, se introdujeron las resinas de acetato de celulosa y el cloruro de polivinilo, posteriormente los vinilos se multiplicaron considerablemente. En 1938, se sintetizó el poliestireno y el polietileno. En la década de 1940 a 1950, se introdujeron nuevos materiales a la industria de los polímeros, como el nylon. Los poliésteres, el politetrafluoroetileno, las resinas de melamina-formaldehído, los silicones, los furanos, el estireno, copolímeros, propionato de celulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa y las resinas epóxicas. Posteriormente se sintetizaron las resinas alifáticas y los uretanos (1).

La mayoría de los materiales poliméricos son muy duros y quebradizos en su forma no modificada, para poder moldearlos, calandrearlos o extruir

los, es necesario modificarlos, ya sea calentándolos o agregándoles un solvente o una sustancia de polaridad similar, tal como un plastificante. De este modo la flexibilidad y la trabajabilidad de estos materiales aumenta, mientras que su viscosidad en la fusión, la temperatura de transición vítrea y su módulo de elasticidad disminuyen.

En el caso del plastificante, su uso propicia la disminución de la rigidez del material, ya que reduce las fuerzas de interacción entre las moléculas del polímero.

Generalmente los plastificantes se consideran como solventes de alto punto de ebullición (líquidos, sólidos o gomas de origen sintético o natural) que al ser agregados a una resina natural o sintética mejoran su habilidad para ser procesada y aumentan o crean propiedades beneficiosas que la resina original no posee.

Desde el principio de la industria de los materiales poliméricos se utilizaron plastificantes, como fue el caso del alcanfor adicionado al nitrato de celulosa para mejorar sus propiedades. El desarrollo de la industria de los plastificantes fue en el inicio muy lento, pues se desconocía por completo cual era el mecanismo de plastificación. Su elección se basaba sólo en conocimientos de tipo empírico. Con la aparición de gran cantidad de materiales poliméricos se propició el desarrollo e investigación de sustancias plastificantes, para dar lugar a productos más versátiles. Actualmente más de 300 plastificantes están disponibles.

La mayoría de los plastificantes producidos son ésteres, el 75 % de ellos contienen anillos bencénicos. Más de dos terceras partes del mercado de plastificantes se utiliza en la formulación de las resinas vinílicas.

Los plastificantes más polares como el ftalato de dietilo se usan preferentemente en los polímeros más polares, como el acetato de celulosa. Los ésteres de mayor peso molecular, como el ftalato de diisododecilo, son menos polares y contribuyen a mejorar las propiedades de resistencia al agua, también mejoran la flexibilidad a baja temperatura de los plásticos más polares. Los ésteres orgánicos de  $H_3PO_4$  contribuyen a disminuir la flamabilidad del polímero al que se adicionan. Los ésteres de peso molecular bajo también tienen aplicación.

La elección de un plastificante depende del uso final que se quiere dar al material polimérico. Para facilitar dicha elección hay tres criterios principalmente que se usan: 1) La determinación de la compatibilidad existente entre el polímero y el plastificante. 2) La permanencia que el plastificante tenga en el polímero. 3) La eficiencia con la que el plastificante modifique

las propiedades del polímero original (1) (2).

En la compatibilidad se determina, si se produjo unión química, una solución sólida, o una mezcla física en la adición del plastificante al polímero. En este punto es importante establecer el porcentaje ideal de plastificante necesario para impartir las mejores características al material polimérico.

Para el segundo criterio, se determina si el plastificante va a permanecer en la resina, o va a perderse por volatilización, o por migración o por extracción con algún disolvente. La permanencia es una característica esencial del plastificante, si ésta falla, se producirán efectos indeseables, como la pérdida de la flexibilidad del material.

La eficiencia es otro criterio importante, ya que valora la efectividad de un determinado plastificante, en base a la variación de las propiedades del polímero con respecto a las originales. La eficiencia se determina usando pruebas normalizadas.

Antes de realizar las pruebas normalizadas, es prudente examinar la complejidad de la combinación polímero-plastificante, ya que para tener una buena formulación es necesario conocer las limitaciones de la resina y del plastificante usado.

Debido a la gran versatilidad de propiedades de los materiales vínicos, además de destinarles un porcentaje muy elevado de la producción total de plastificantes, es incesante la búsqueda de nuevos plastificantes para ellos.

Los acrílicos que pertenecen a la familia de los materiales vínicos, gozan de una gran demanda, pues cubren un intervalo muy grande de propiedades físicas y pueden ser adaptados casi a cualquier aplicación.

Dentro de los materiales acrílicos el PMMA, ocupa un lugar muy importante sobre todo por su empleo en láminas, las cuales polimerizadas en masa en una celda constituyen el mejor vidrio sintético, pues es rígido, tiene buena resistencia al impacto y a los efectos causados por el medio ambiente, acepta fácilmente pigmentos y colorantes, puede ser translúcido u opaco y se procesa con facilidad. El mayor defecto que presentan las láminas de acrílico es su baja resistencia a ser rayados, se agrietan al ser sometidos a ciertos esfuerzos y son afectados por disolventes orgánicos. Mucho trabajo se ha hecho para mejorar las propiedades de las láminas vaciadas.

Ya que las láminas de PMMA tienen buenas propiedades mecánicas, en general no se les adiciona plastificantes, sin embargo se le podría adicionar alguno en pequeñas cantidades para mejorar cierta propiedad o una serie de éstas.

en caso de usar las láminas para un fin especial, como por ejemplo, a veces se les adiciona un un 5% en peso de ftalato de dibutilo para mejorar su distorsión térmica (3).

En el presente trabajo se determinó la factibilidad de usar al ciclopentadieno y al dicitopentadieno, como plastificantes para láminas vaciadas de PMMA, con el objeto de mejorar ciertas propiedades mecánicas y térmicas con respecto al material no modificado.

No es nuevo el uso del ciclopentadieno y del dicitopentadieno en el área de polímeros, ya que se han utilizado para obtener compuestos parecidos al hule (4), como comonomeros en copolímeros y multipolímeros (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), como recubrimientos (4), (5), (12), (13), como adhesivos (5), (7), (14), (15), (16) y como modificadores en polímeros (13), (14), (15), (17), (18).

Específicamente se han utilizado con el MMA y otras sustancias como comonomeros, para la producción de copolímeros y multipolímeros en presencia de haluros orgánicos (5), (6), (8), (10), (21). El ciclopentadieno con el MMA para síntesis del Aducto de Diels Alder (22), (23). Sin embargo no se ha reportado su uso como plastificantes de láminas vaciadas a PMMA, por lo que se pensó sería interesante probar si funcionaban como tales.

Dentro de los objetivos del trabajo se trató de determinar:

- 1) Si el ciclopentadieno y el dicitopentadieno plastificaban al PMMA.
- 2) Cuales son las variaciones con el comportamiento térmico del PMMA modificada con estos dienos.
- 3) Como se modifican ciertas propiedades mecánicas de interés como dureza, resistencia a la tensión y resistencia a la flexión.
- 4) El grado de confiabilidad de dichas pruebas mecánicas, para caracterizar polímeros cuando se les adicionan modificadores en cantidades de 0.1% y 1.0% por ciento en peso.

Para lograr los objetivos citados, se desarrolló el siguiente plan de trabajo:

- 1) Preparación de las placas de PMMA puro y de PMMA modificado con ciclopentadieno o dicitopentadieno en cantidades de 0.1% y 1.0% por ciento de peso.
- 2) Determinación de la presencia de ciclopentadieno adiciclopentadieno, de las muestras precipitadas y no precipitadas de PMMA modificado con di-

chos dienos, por medio de espectroscopía de infrarrojo y espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

3) Caracterización térmica del PMMA puro y del PMMA modificado con ciclopentadieno o dicitopentadieno, utilizando dos técnicas del análisis térmico: calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría. La primera técnica se usó con el fin de poder determinar posibles cambios en las temperaturas de transición del PMMA modificado con respecto al puro. La termogravimetría para determinar las regiones de pérdida de masa a la velocidad con que esta se pierda.

4) Caracterización mecánica del PMMA puro y del modificado, realizando las pruebas normalizadas de la A.S.T.M. para la determinación de dureza, resistencia a la tensión y resistencia a la flexión.

## 1.2 ANALISIS BIBLIOGRAFICO

Se realizó un estudio bibliográfico en el Chemical Abstracts desde 1917 hasta 1979, con el objeto de investigar el uso del ciclopentadieno y del dicitopentadieno como plastificantes y comonómeros del polimetacrilato de metilo, así como usos generales de estos dienos en el área de polímeros. A continuación se da un breve resumen de las referencias encontradas.

1.21 Sobre los usos generales del ciclopentadieno y del dicitopentadieno en el área de polímeros.

### 1.211 Hule de ciclopentadieno (4)

El ciclopentadieno en cloroformo a 0°C. en presencia de  $\text{SnCl}_4$  se polimeriza dando lugar a un producto, que al ser precipitado con etanol absoluto se parece al hule natural, pero secado a 50°C al vacío da lugar a una masa esponjosa y quebradiza, con una composición intermedia entre  $(\text{C}_5\text{H}_6)_{20}$  y  $(\text{C}_5\text{H}_6)_{100}$ . El producto es soluble en acetona, éter etílico, etanol y en los solventes ordinarios para el hule. Se descompone a 220°C. Puede ser vulcanizado con  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  en cloroformo dando lugar a productos de diversas propiedades físicas, que pueden variar de geles suaves a productos de gran dureza y rigidez.

1.212 Dicitopentadieno usado como comonómero en diversos copolímeros y multipolímeros.

1) Multipolímeros de etileno-propileno-dicitopentadieno-ésteres acrílicos (5).

Este multipolímero es un elastómero transparente, que se utiliza para adhesivos y revestimientos. Se prepara mezclando 500 ml. de aceite mineral

con 1.3 g de dicitlopentadieno, esta mezcla se satura a 0°C con una mezcla gaseosa de etileno y propileno, en presencia de  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  0.3 y de  $\text{VOCl}_3$ , agregando al último un complejo de  $\text{AlCl}_3$ -acrilato de etilo y una mezcla de dicitlopentadieno en aceite mineral.

2) Multipolímeros elastoméricos a base de dienos cíclicos-acrilatos-propileno-etileno (7) y (8).

Mezclas de dienos cíclicos, acrilatos, anhídrido maleico o  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ , se copolimerizan fácilmente con mezclas gaseosas de olefinas en presencia de cloruros de alquilaluminio,  $\text{VOCl}_3$  y opcionalmente  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Et}_3\text{N}$ , dando lugar a elastómeros altamente adhesivos. Estos multipolímeros son útiles en la manufactura de vulcanizados de hule con mejores propiedades mecánicas.

3) Copolímeros graft resistentes al impacto (9).

Un copolímero de etileno-propileno-dicitlopentadieno se disuelve en benceno y se calienta con estireno, acrilonitrilo, peroxipivalato de tertbutilo. Se evapora el solvente, dando lugar a un copolímero graft en película. El acrilonitrilo se adiciona gota a gota a la solución de dicha película en estireno y peróxido de dicumilo, luego se agrega una mezcla de mercaptanos terciarios, la mezcla reaccionante se suspende en alcohol polivinílico, dejando que la polimerización continúe. El copolímero a sí obtenido, presenta propiedades mecánicas mejores que las de terpolímeros similares preparados por suspensión directa del polímero.

4) Copolímeros de dienos no conjugados y olefinas (11)

La copolimerización y polimerización de olefinas con dienos no conjugados, se realiza en la presencia de un catalizador preparado tratando alcohol vinílico con un derivado de un metal de transición y activado con un metal de los grupos I o III.

En el artículo se describe la preparación del siguiente multipolímero: Se ponen a reflujar una hora el cloruro y el acetato de vinilo, los cuales dan lugar a un producto, que luego es calentado con  $\text{iso-Bu}_3\text{Al}$ , propileno, dicitlopentadieno y una corriente de etileno, por cuatro horas, dando lugar al multipolímero.

5) Copolímeros de dienos cíclicos y compuestos con insaturación de tipo etilénico (12).

Se prepararon copolímeros de compuestos con insaturación de tipo etilénico (estireno, acrilonitrilo y acetato de vinilo) y dienos cíclicos (dicitlopentadieno o un homopolímero menor) en ausencia de catalizador. Como ejemplo

se presenta la siguiente síntesis. Se mezclan estireno y dicitlopentadieno y se introducen en un autoclave a 250°C por 3 h o hasta que se forme una goma, que endurece al enfriar. El producto es útil para recubrimientos

#### 1.213 Dicitlopentadieno usado en esmaltes y barnices.

1) Esmaltes y barnices de poliésteres modificados con dicitlopentadieno (13).

Se calientan en un reactor glicerol, trimetiloletano, ácido isoftálico, ácidos grasos y titanato de isopropilo, durante 2 h a dos diferentes temperaturas. Luego se adiciona un copolímero de dicitlopentadieno, continuando el calentamiento hasta adicionar un compuesto aromático de alto punto de ebullición, agitando la mezcla hasta la obtención de una solución clara a la que se adicionó 30% de xileno.

Las propiedades de resistencia a la abrasión, al impacto térmico, estabilidad térmica y solubilidad en ciertos solventes resultó ser superior a otras formulaciones de tipo oleoresinosas

#### 2) Uso de dicitlopentadieno en poliésteres. (24) (25).

En estas referencias se hace una revisión de los métodos para incorporar dicitlopentadieno a poliésteres insaturados. Se consideran para estos cuatro métodos: 1o. Método anhidro (utiliza el aducto de Diels Alder del dicitlopentadieno y del anhídrido maleico) 2o. Método inicial (una mezcla de anhídrido maleico, dicitlopentadieno y glicol son tratados a 160-80° y luego poliesterificados a 200°C). 3o. Método del ester medio (se tratan a 160°C. el anhídrido maleico y el glicol, adicionando posteriormente dicitlopentadieno a la mezcla, la cual es calentada a 170-5°C y poliesterificada a 200°C.) 4o. El Método final (el anhídrido maleico y el glicol se poliesterifican a 200°C., adicionando luego a 150-170°C. el dicitlopentadieno).

Se observó que la reactividad del poliester, depende de las condiciones empleadas durante la condensación, siendo el método de ester medio el que produce el poliester más reactivo y con la temperatura más alta de reblandecimiento, sin embargo después de someter a 250°C. los polímeros sintetizados, se observó que el obtenido por el método del anhídrido resultó tener la temperatura más alta de reblandecimiento.

Se hizo además una comparación entre los poliésteres modificados con dicitlopentadieno y los modificados con ftalatos, se observó que los primeros tienen resistencia térmica y resistencia a las radiaciones ultravioleta similares o superiores a la de los poliésteres modificados con ftalatos.

1.214 Uso del ciclopentadieno en plásticos reforzados con fibra de vidrio.

1) Plásticos reforzados con fibra de vidrio modificados con aducto de ciclopentadieno y anhídrido maléico (18)).

Se han preparado plásticos reforzados con fibra de vidrio a partir de poliésteres insaturados y modificados con un aducto de anhídrido maléico y ciclopentadieno, o con un aducto de anhídrido maléico y antraceno. Se determinó la variación de las propiedades mecánicas y la disminución de peso al someter los plásticos a 60, 100 y a 150°C, se observó que la resistencia a la tensión y al impacto no se vieron afectadas y que la pérdida en peso no excedió al 2%. La resistencia a la compresión, a la flexión y al impacto disminuyen en un 6 a 14 % al incrementarse la temperatura de 20 a 60°C.

2) Plásticos reforzados con fibra de vidrio y reticulados con estireno modificados con ciclopentadieno (19)).

Se fabricaron láminas con resinas de poliéster reticuladas con estireno, modificadas con ciclopentadieno y antraceno. Se observó que la resistividad eléctrica de estas láminas, disminuyó con la temperatura, debido al debilitamiento de las uniones intermoleculares y por la intensificación de la movilidad de los iones. Para temperaturas de 50° a 150°C se recomienda usar resinas de poliéster derivadas de etilenglicol y modificadas con ciclopentadieno.

1.215 Uso de ciclopentadieno y dicitopentadieno en adhesivos.

1) Adhesivos de Tsiakrin de curado en frío (14) (15) .

El adhesivo de Tsiakrin, es una mezcla de ésteres de fórmula general  $CH_2 = CC(CN) - CO_2R$ , el cual utiliza como plastificantes al ciclopentadieno y otras sustancias. El adhesivo se puede adquirir en varias modificaciones, no requiere agente de curado temperatura o presión (salvo la requerida para un contacto adecuado), la adhesión se incrementa con tasas de humedad. Los tiempos de adhesión dependen del material que se desea adherir, la fuerza de unión depende de R, de la preparación de la superficie y de la presencia de plastificantes y otros modificadores.

2) Uso de dicitopentadieno o ciclopentadieno en resinas epóxicas (16) .

Se describe un método para preparar adhesivos epóxicos, basados en una resina epóxica y un compuesto cíclico (ciclopentadieno o dicitopentadieno) a una mezcla de varios compuestos cíclicos.

1.22 Sobre el uso del ciclopentadieno y dicitopentadieno con metacrilato de metilo o su polímero.

1.221 Multipolímero de etileno-propileno-diciclopentadieno- ésteres acrílicos (6).

Los ésteres acrílicos se copolimerizan con etileno, propileno y diciclopentadieno en presencia de  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  ó  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  y  $\text{VOCl}_3$ , en una solución al vacío o a  $25^\circ\text{C}$ . Se observó, que el metacrilato de metilo no copolimerizaba con las olefinas si se le adicionaba complejo de metacrilato de metilo- $\text{AlCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$  si se realizaba la copolimerización.

1.222 Copolímeros de compuestos conjugados e hidrocarburos insaturados (10).

Esta patente trata de la síntesis de copolímeros alternados a partir de un hidrocarburo no saturado (olefinas, polienos o acétilenos) con un compuesto conjugado (compuestos vinílicos conjugados o sus derivados sustituidos, que presenten grupos nitrilo, carbonilo, tiocarbonilo en posiciones conjugadas con enlaces dobles entre carbono y carbono).

La síntesis se realiza en general de la siguiente manera:

Se ponen en contacto el hidrocarburo no saturado con un compuesto conjugado y se les agrega un catalizador, que puede ser un hlogenuro organometálico de la fórmula  $\text{MR}_n^{\text{III}}\text{X}_{3-n}$  (donde M es aluminio,  $\text{R}^{\text{III}}$  es un radical orgánico, X es un halógeno, n es un número arbitrario entre (1 y 2) o un catalizador que consiste en la mezcla de dos compuestos de la siguiente fórmula: A)  $\text{MR}_n^{\text{III}}\text{X}'_{3-n}$  B)  $\text{M}'\text{R}'_3$  C)  $\text{M}^{\text{II}}\text{X}'$  ( $\text{M}, \text{M}', \text{M}^{\text{II}}$  son átomos de aluminio o boro,  $\text{R}^{\text{III}}$  y  $\text{R}'^{\text{IV}}$  son radicales orgánicos, X y X' son átomos de halógeno y es un número arbitrario entre (1 y 2) o con un catalizador, bajo la forma (a) de un compuesto orgánico de un metal de los grupos II b, III b ó IV b de la tabla periódica y bajo la forma de un halogenuro de los metales de los grupos III b o IV b, el componente metálico de a) ó b) debe ser aluminio ó boro. Además que a) debe ser puesto en contacto con b) en presencia por lo menos del compuesto conjugado.

La reacción se debe efectuar en presencia de oxígeno o de un peróxido orgánico, se puede efectuar entre  $-150^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ ., el catalizador usado debe utilizarse de 0.005 a 10 moles por mol del compuesto conjugado, además la reacción debe efectuarse en un monómero líquido, en un medio de hidrocarburo o en un medio de hidrocarburo halogenado.

Un ejemplo:

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se vierten 20 ml. de n-heptano 4g. de acrilato de metilo y 25 mmol de  $\text{Et}_2\text{Al}_2\text{Cl}_3$ . Posteriormente, se agregan 15 g de ciclopentadieno. La reacción de polimerización se efectúa a

0°C durante 20 minutos. Se obtiene 0.42 g de un copolímero de consistencia pastosa y color amarillo.

Dentro de los compuestos vinílicos conjugados o de sus derivados sustituidos se pueden utilizar:

Acrilatos de: metilo, etilo, n-butilo bencilo, metacrilatos de: metilo, etilo, bencilo, octadecilo, tioacrilamida, tiocrilato de metilo, etc.

Dentro de los hidrocarburos no saturados se puede utilizar:

2-buteno, 2-penteno,  $\beta$ -metil estireno, ciclobuteno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, etc.

1.223 Copolímeros graft de metacrilato de metilo-dienos (20)

Son copolímeros graft de monómeros etilénicos con un copolímero insaturado.

Una mezcla gaseosa de etileno y propileno se hicieron pasar en benceno seco, después se agrega el dicitopentadieno y el biciclo (2.2,1) hepta-2,5,dieno con  $\text{Et}_2\text{Al}_2\text{Cl}_3$  y bisacetilacetato de vanadio en benceno. Posteriormente se aumentó la cantidad de etileno y propileno en el flujo, y se volvió a agregar seis veces sucesivas el biciclo (2.2,1) hepta-2,5,dieno, el dicitopentadieno y el benceno, dando un copolímero de DCP-etileno-propileno. Luego se reflujo 1h a 90°C. (una mezcla del copolímero con metacrilato de metilo y nafta alifática), en presencia de un mercaptano.

El copolímero así obtenido es útil para recubrimientos, presenta buena flexibilidad y resistencia al impacto.

### 1.3 NOMENCLATURA UTILIZADA EN ESTE TRABAJO

| NOMBRE                              | ABREVIATURA |
|-------------------------------------|-------------|
| Area                                | A           |
| Calorimetría diferencial de barrido | DSC         |
| Carga                               | P           |
| Ciclopentadieno                     | CP          |
| Claro (distancia entre apoyos)      | L           |
| Coefficiente de variación           | C.V.        |
| Deflexión                           | $\delta$    |

|                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Deformación unitaria                                                            | c         |
| Desviación estandar                                                             | S         |
| Diciclopentadieno                                                               | DCP       |
| Distancia del eje neutro a la fibra más esforzada                               | Y         |
| Esfuerzo a la tensión                                                           | $\sigma$  |
| Espectroscopía de infrarrojo                                                    | I.R.      |
| Espectroscopía de resonancia magnética nuclear                                  | R.M.N     |
| Media aritmética                                                                | $\bar{X}$ |
| Metacrilato de metilo                                                           | MMA       |
| Módulo de elasticidad                                                           | E         |
| Momento flexionante                                                             | M         |
| Momento de inercia                                                              | I         |
| Módulo de rotura o esfuerzo a la flexión                                        | MR        |
| Polimetacrilato de metilo                                                       | PMMA      |
| Polimetacrilato de metilo con un porcentaje en peso de 0.1 de ciclopentadieno   | CP 0.1%   |
| Polimetacrilato de metilo con un porcentaje en peso de 1.0 de ciclopentadieno   | CP 1.0%   |
| Polimetacrilato de metilo con un porcentaje en peso de 0.1 de diciclopentadieno | DCP 0.1%  |
| Polimetacrilato de metilo con un porcentaje en peso de 1.0 de diciclopentadieno | DCP 1.0%  |
| Termogravimetría                                                                | TG        |
| Termogravimetría derivativa                                                     | DTG       |
| Temperatura de descomposición                                                   | $t_d$     |
| Temperatura de fusión                                                           | $t_f$     |
| Temperatura de transición vítrea                                                | $t_g$     |
| Tiempo                                                                          | T         |

## 2.0 GENERALIDADES SOBRE PLASTIFICANTES

Existen una gran cantidad de definiciones sobre lo que es un plastificante (2), es un reporte del Comité de Nomenclatura en el Campo de Macromoléculas de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (I.U.P.A.C.), se definen a los plastificantes de la siguiente forma: "Un plastificante o suavizante, es una sustancia o material incorporado a otro material (usualmente un plástico o elastómero) para acrecentar su flexibilidad, trabajabilidad o distensibilidad. Un plastificante puede reducir la viscosidad del polímero fundido, abatir la temperatura de la transición de segundo orden o disminuir el módulo de elasticidad del producto".

El concepto de lo que es plastificación no es reciente (2) (26), por ejemplo, se tiene que en épocas muy antiguas, se hacía una mezcla de aceite y alquitrán para calafatear barcos, el aceite actuaba como plastificante ya que aumentaba la flexibilidad del alquitrán.

El primer material plástico fue fabricado por Wyatt en 1868, cuando usó alcanfor con nitrocelulosa, sustancia rígida, para producir un celuloide flexible. Después del descubrimiento del alcanfor como plastificante, un gran número de materiales trataron de sustituirlo, lo que se pudo lograr hasta 1912, en que apareció el fosfato trifénilico. Diez años después se empezaron a usar los fosfatos como plastificantes.

Los plásticos de cloruro de polivinilo tuvieron una gran demanda durante la segunda guerra mundial, lo que motivó una gran investigación en aspectos científicos y técnicos de los plastificantes, este tipo de investigaciones han seguido acrecentándose hasta la actualidad.

### 2.1 Clasificación de los plastificantes

La variedad y complejidad de los plastificantes ha alcanzado tales proporciones, que es esencial el clasificarlos para su estudio.

Una clasificación se hace en base a las propiedades físicas y las características de la función del plastificante, y otra se hace en base a su estructura química (26).

Según las propiedades físicas y las características de la función del plastificante se clasifica a su vez en los siguientes grupos.

- 1.- Plastificantes primarios y secundarios
- 2.- Plastificantes simples y poliméricos
- 3.- Plastificantes inertes y convertibles

### 1.- Plastificantes primarios y secundarios

Los plastificantes primarios conocidos también como tipo solvente, son miscibles en todas proporciones con el polímero, por lo que sus moléculas se dispersan totalmente en el sistema polimérico, restringiéndose la acción de cada molécula a una pequeña región local.

El plastificante secundario o no solvente, tiene miscibilidad limitada con el polímero, por lo que debe mezclarse con un primario para que de un resultado satisfactorio. La naturaleza de la sustancia polimérica influye en la denominación de estos plastificantes como primarios o secundarios, por ejemplo: el acetilricinoleato de butilo, es plastificante primario para la nitrocelulosa y resulta ser secundario para las resinas de cloruro de vinilo. Una regla importante para determinar si un plastificante es primario o secundario, es observar el grado de exudación de la composición plástica después de haber sufrido frecuentes dobleces o por acción del tiempo.

### 2.- Plastificantes simples y poliméricos

Los plastificantes simples tienen un peso molecular lo suficientemente pequeño para ser líquidos de viscosidad relativamente baja. Son apreciados por su alta eficiencia plastificante sobre todo a bajas temperaturas, sin embargo presenta la desventaja de ser muy volátiles.

Los plastificantes poliméricos, exhiben una variación en <sup>su</sup> peso molecular con respecto al polímero base que puede ser de un cien por ciento a pequeñas diferencias. Estos plastificantes de tener un peso molecular mayor que el de los de tipo simple son menos volátiles, tienen menor tendencia a migrar en materiales orgánicos y son más difíciles de extraer con solventes.

### 3.- Plastificantes inertes y convertibles

Un plastificante inerte no sufre alteración química al ser incorporado a la composición plástica. Un plastificante convertible reacciona y aumenta el peso molecular, preferentemente en el curso de su cocción o curación después de haber sido formado el revestimiento o el objeto moldeado.

En base a la estructura química se clasifican en (26):  
Esteres, Eteres, Formales, Compuestos con azufre, Compuestos con nitrógeno, Compuestos halogenados, Compuestos poliméricos e hidrocarburos.

#### I Esteres

##### A Monoésteres.

Lauratos, miristatos, palmitatos, estearatos, oleatos, ricinoleatos,

## monoacetina.

## B. Diésteres.

Acetilricinoleatos, ftalatos, adipatos, azelatos, sebacatos, poliglicoles

## C. Triésteres

Acéticos, butíricos, cítricos, ricinoleicos.

## D. Esteres tetra y más elevados

Acetilcitratos, tipo pentaeritritol, tipo poliacetilricinoleato y varios como acetilpolirricinoleato de n-butilo.

## E. Fosfatos.

De n-butilo; 2-etilhexilo; butilcelosolve; fenilo; cresilo; tri-(p-terbutilfenilo). Esteres mixtos 2-etil hexilo- difenilo; cresilo-difenilo; xenilo - difenilo.

## II. Eteres.

## A. Diéter

Eter bi-(dimetilbencílico)

## B. Poliéter

Mono -n-butílico de polipropilenglicol

## III. Formales

Di(butilcarbitol) formal

## IV. Compuestos con azufre

## A. Sulfonamidas

Toluen-sulfonamidas

## B. Varios

Tiodisuccinatotetra-n-butílico.

## V. Compuestos con nitrógeno.

## A. Compuestos de bifenilo.

## B. Esteres-amidas.

## C. Nitrilos.

## VI. Compuestos halogenados

## A. Parafinas clorados

## B. Bifenilos clorados

## C. Productos alifáticos varios clorados

## VII. Tipo polimérico

## A. Poliésteres lineales

## B. Polímeros de vinilo

## VIII. Hidrocarburos

- A. Resinas de cumarona-indeno
- B. Aceites de alquitrón de hulla
- C. Resinas de  $\alpha$ -metilestireno
- D. Aceites nafténicos; fracciones de petróleo aromáticas alquiladas.
- E. Terfenilos isoméricos parcialmente hidrogenados.
- F. Producto de la reacción de dimetilnaftaleno y formaldehído.

Dentro de esta clasificación los plastificantes de mayor uso en la actualidad son:

En primer plano los ftalatos orgánicos y los fosfatos. Otros que están adquiriendo cada día mayor importancia son los glicolatos, sebacatos, adipatos, lauratos, estearatos, ésteres de polialcoholes como glicerol, glicol, y poliglicoles. Las amidas, sulfonamidas, nitrilos, hidrocarburos, particularmente aromáticos y otros productos derivados del petróleo, constituyen el grupo más reciente de plástificantes.

El fenómeno de la plastificación se presenta generalmente asociado con las resinas termoplásticas, aunque existen algunos casos de resinas termo fijas que se flexibilizan por la incorporación de una "Resina plástificante" antes de la cura, este es el caso de ciertos revestimientos fenólicos que son flexibilizados con la resina de butiral vinílico.

Dentro de las resinas termoplásticas que requieren plastificación tenemos a las vinílicas, como los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, y a las celulósicas como el acetato-propionato, acetato-butirato de celulosa, nitrato de celulosa y etilcelulosa, principalmente.

### 2.2 Función de los Plastificantes

El papel de un plastificante es el de cambiar las propiedades físicas de las resinas y hules de tal modo que puedan ser moldeadas, calandreadas o extruídas en productos terminados resistentes y flexibles.

El cambio que producen en las propiedades mecánicas de los polímeros, es el resultado de la modificación en las uniones mecánicas o reticulaciones secundarias de las cadenas del polímero. La acción del plastificante dependerá de su concentración molar, ya que cada una de sus moléculas disolverá un punto de unión potencial o un centro activo del polímero.

### 2.3 Propiedades de los plastificantes (1) (2) (26)

Los factores más importantes en la selección de un plastificante son su compatibilidad con el polímero, su permanencia y su eficiencia.

Otras propiedades como inflamabilidad, olor, color, propiedades eléctricas y toxicidad se consideran como secundarias ya que dependen del uso que se le da al polímero, de los otros ingredientes presentes en el compuesto y de las impurezas presentes en él.

### 2.31 Compatibilidad

Se define la compatibilidad como la cantidad de plastificante que se le debe adicionar a un polímero antes que ocurra la separación de fases.

La compatibilidad entre un polímero y un plastificante se ve influenciado por el tamaño, por el peso molecular, por la forma de la molécula del plastificante, por los grupos químicos que contenga, por las atracciones intermoleculares que causen los grupos polares, cargas residuales de átomos, moléculas, grupos moleculares y por las propiedades del polímero en cuestión.

Hay tres intervalos conocidos de concentración en los cuales un plastificante puede modificar diferentes tipos de propiedades de un polímero. En el primero es posible adicionar hasta un 5 por ciento con el fin de disminuir la viscosidad del polímero fundido, En el segundo se adicionan desde un 15 a un 20 por ciento, con el fin de incrementar la elasticidad, la resistencia y alterar alguna propiedad particular del polímero a la temperatura ambiente. En el tercero se adicionan de un 25 a un 50 por ciento, con el propósito de aumentar el intervalo de elasticidad del polímero.

Para poder determinar la compatibilidad entre un plastificante y un polímero, se preparan distintas composiciones del polímero plastificado a las cuales se les determina su grado de exudación durante un cierto periodo a diversas temperaturas y grados de humedad (27). Uno puede darse una idea sobre la compatibilidad existente entre los dos materiales, observando si el plastificante es capaz de hinchar al polímero, si ocurre esto último resulta que el polímero y el plastificante son compatibles, si ocurre lo contrario son incompatibles o la compatibilidad es reducida (28)

### 2.32 Eficiencia

La eficiencia es la capacidad que tiene una cantidad específica del

de plastificante para poder cambiar ciertas propiedades como transiciones de segundo orden, dureza, rigidez, punto de fragilidad, entre las más importantes.

La eficiencia es función del tamaño, peso molecular, velocidad de difusión y de la compatibilidad existente entre el polímero y el plastificante. Los materiales que exhiben gran eficiencia son los de bajo peso molecular y viscosidad, los que tienen eficiencia media no son muy compatibles, los materiales de peso molecular y viscosidad alta son poco eficientes.

Para poder determinar la eficiencia de un cierto plastificante con respecto a cierta propiedad, se realiza el ensaye según algunas normas estandarizadas de alguna propiedad seleccionada para el polímero plastificado en distintas proporciones con el plastificante, construyéndose finalmente una gráfica de la variación de la propiedad en función a los distintos porcentajes en los que se encuentre el plastificante, o también construyendo una gráfica de temperatura contra porcentaje en peso del plastificante para el tipo de medición que se realizó.

Lo que siempre es necesario tener en cuenta es que para obtener la eficiencia deseada, debe tenerse una mente abierta durante la formulación del polímero, lo que implica hacer los cambios que denanden las condiciones que vayan surgiendo.

### 2.33 Permanencia

La permanencia es la capacidad que tiene un polímero de retener un plastificante.

Es un factor esencial ya que si el plastificante falla en impartir esta cualidad, se producirán una serie de efectos indeseables, como por ejemplo, la pérdida del plastificante, provoca que la flexibilidad del material decrezca y por lo tanto aumente la temperatura en la que el material se hace quebradizo.

La permanencia es función de la presión efectiva del plastificante ( la presión efectiva se calcula multiplicando la presión de vapor del plastificante por su actividad en el polímero a una determinada concentración y temperatura), de su velocidad de difusión desde el interior del espécimen, de la compatibilidad que tenga con el polímero y de la estabilidad química que tenga la composición polímero-plastificante.

Los materiales que tienen la menor permanencia, son los que tienen presión de vapor alta, baja viscosidad y alta velocidad de difusión.

Para poder determinar la permanencia de un plastificante en un polímero se valoran: su volatilidad, exudación, resistencia a la extracción con agua y aceite, migración y estabilidad a la luz y a las altas temperaturas. En el capítulo #3, se hará una breve descripción de algunos de los métodos más usados para determinar cada una de estas propiedades.

#### 2.4 EL MECANISMO DE LA PLASTIFICACION

El mecanismo de la plastificación todavía no se ha comprendido totalmente (3) (29), un método para la comprensión de dicho fenómeno es la aplicación de teorías termodinámicas y cinéticas (3).

Dentro de la teoría de la termodinámica aplicada a soluciones de polímeros, se tienen una serie de expresiones cuantitativas que rigen la conducta de las mezclas de los líquidos que solo son miscibles parcialmente a ciertas temperaturas.

Para predecir la compatibilidad entre el polímero y el plastificante resulta conveniente el uso de la siguiente expresión de energía libre

$$\Delta F = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) + \omega n_1 \phi_2$$

Donde:

$\Delta F$  = cambio en energía libre de Gibbs.

$R$  = constante universal de los gases

$n_1$  y  $n_2$  = número de moles del disolvente y soluto respectivamente.

$\phi_1$  y  $\phi_2$  = fracción volumen del disolvente y soluto respectivamente.

$\omega$  = coeficiente de mezclado, el cual a su vez es igual a  $V_1(\delta_1 - \delta_2)$ ,

donde  $\delta_1$  y  $\delta_2$  son los parámetros de solubilidad de Hildebrand.

En esta expresión  $\Delta S$  de mezclado =  $R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$  y el calor de mezclado  $\Delta H = \omega n_1 \phi_2$

Esta ecuación representa satisfactoriamente la energía libre de mezclado de dos líquidos con moléculas intercambiables y calor de mezclado mayor a cero bajo todas las circunstancias (soluciones regulares) y también se aplica a sistemas de polímero y solvente que tengan un calor de mezclado positivo, donde la entropía de mezclado queda definida correctamente por

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

Para los demás casos se introduce el factor de corrección  $\beta$  debido a la divergencia entre valores teóricos y experimentales, quedando la expresión

$$\Delta F = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \beta n_1 \phi_2) + \omega n_1 \phi_2 \quad 2)$$

la cual también se puede escribir como:

$$\Delta F = RT \left[ n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \left( \beta + \frac{\omega}{RT} \right) \right]$$

Donde:

$$\beta + \frac{\omega}{RT} = \chi$$

$\chi$  = parámetro de interacción de Flourey

Por lo que la ecuación puede reescribirse:

$$\Delta F = RT ( n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 ) + \chi n_1 \phi_2 \quad 3)$$

Para ciertos polímeros y solventes  $\Delta F$  es mayor a cero, lo que significa que no son miscibles. Como  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son cantidades menores a uno su logaritmo es negativo, debido a esto, para que  $\Delta F$  sea mayor a cero  $\beta$  ó  $\omega$  tienen que tener tal valor numérico que el término  $( \beta + \frac{\omega}{RT} ) n_1 \phi_2$  sea mayor a  $( n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 )$

Industrialmente para predecir la solubilidad entre el polímero y el disolvente (3), se comparan los valores  $\delta_1$  y  $\delta_2$  para el disolvente y soluto respectivamente, cuando estos son iguales  $\omega = 0$ , lo que quiere decir que el calor de mezclado es cero. Este criterio no es del todo suficiente, ya que aunque lo anterior se cumpla podría no haber compatibilidad y esto se debe a que el valor de  $\beta$  puede ser lo suficientemente grande para hacer que  $\Delta F$  sea mayor a cero, debido a esto el mejor criterio resulta el de conocer el valor de  $\chi$ , ya que según se puede observar en la ecuación 3), de este parámetro depende que  $\Delta F$  sea mayor o no a cero, el problema que presenta la determinación de  $\chi$  es que su determinación es indirecta y por lo tanto no es muy confiable.

Esta teoría presenta una serie de limitaciones, por ejemplo, no puede esclarecer nada sobre el mecanismo del proceso de solución, ya que solo estudia el estado inicial y final y no proporciona información de lo que pasa entre estas dos etapas. Otro serio inconveniente es que no puede explicar la temperatura de inversión del solvente.

#### Estudio cinético o mecanístico del mecanismo de la plastificación

El estudio cinético o mecanístico de la plastificación esclarece más algunos aspectos sobre este fenómeno.

Dos teorías han sido propuestas para explicar el mecanismo de la

plastificación desde este punto de vista: la teoría de la lubricación y la teoría del gel.

La teoría de la lubricación (3) fué desarrollada de 1940 a 1943, en esta teoría se supone que el plastificante actúa como un lubricante que facilita el movimiento de las moléculas una sobre otra, reduciendo la resistencia interna a la deformación.

La teoría del gel (3) ha sido de las dos teorías, la más aceptada. Fué desarrollada de 1927 a 1947. En esta teoría se considera que un polímero termoplástico tiene la estructura de un gel tridimensional, semejante a la que tienen los polímeros termofijos, la diferencia entre estas dos estructuras consiste en que en el polímero termoplástico las uniones de las reticulaciones son enlaces secundarios o fuerzas de Van der Waals y no enlaces químicos o primarios, que son el tipo de enlace que tienen las reticulaciones de un polímero termofijo. La teoría considera que el papel del plastificante, consiste en disminuir la estructura tridimensional del gel. El tratamiento que se hace no es del todo riguroso, pero permite explicar muchos de los fenómenos que ocurren durante la plastificación. Los postulados en los que se basa son los siguientes:

1) Las fuerzas cohesivas que atraen a las moléculas entre sí, se encuentran localizadas en sitios específicos del polímero y de las moléculas del disolvente. Estos sitios se conocen como centros activos.

2) El proceso de disolución de una sustancia macromolecular involucra el enmascaramiento o el volver inoperantes muchos de los sitios en donde se originan las uniones cohesivas. Al enmascaramiento de los centros activos por medio de las moléculas del disolvente se le conoce como solvatación. La unión de las moléculas del polímero entre sí se le llama agregación.

3) Por lo menos dos tipos de equilibrio dinámico, que son interdependientes se realizan simultáneamente, el de solvatación-desolvatación y el de agregación, los cuales son función de la temperatura debido a que la agitación térmica separa las uniones de las moléculas. La solvatación y la agregación son funciones de la concentración y de la movilidad de las moléculas. Sin embargo debido a que los dos equilibrios son interdependientes y se realizan simultáneamente, la solvatación promueve la disgregación y la agregación promueve la desolvatación.

4) La intensidad de las fuerzas cohesivas que unen a las macromoléculas

las del termoplástico es de menor grado que la de las uniones químicas de las unidades moleculares que forman a los polímeros termofijos, por lo que las uniones polímero-polímero y polímero-solvente son temporales.

La teoría del gel se encuentra respaldada por dos técnicas experimentales principalmente la de cocientes de dilución y la de viscosidades (3).

En la primera técnica se evalúa solo el equilibrio solvatación-desolvatación, lo que se hace fijando el equilibrio agregación-disgregación en un punto donde la agregación es completa. En la segunda técnica ambos equilibrios se realizan simultáneamente, y las mediciones muestran la dependencia del grado de agregación de la concentración del disolvente.

En la técnica del cociente de dilución, se hacen soluciones de un cierto polímero en una serie homóloga de plastificantes de peso molecular ascendente y se adiciona un no disolvente del polímero para que este precipite, anotándose la cantidad necesaria de no disolvente para que se inicie la separación de fases, luego se calcula  $n_{DR}$  (concentración de moles de disolvente en el punto final del cociente de dilución) con la siguiente relación:

$$n_{DR} = \frac{1/V}{DR+1}$$

Donde:

V= volumen molar del solvente (g/mol/l)

DR= cociente de dilución (cociente de la cantidad de diluyente y disolvente en el punto de separación de fases)

Se construye una gráfica de  $\ln n_{DR}$  vs el peso molecular (M) de cada plastificante usado, obteniéndose curvas como la presentada en la figura 2.41

A partir de esta gráfica se obtiene la siguiente información:

Los miembros de las series homólogas de menor peso molecular, tienen que estar presentes en mayor concentración que los miembros de peso molecular superior para poder iniciar el proceso de solución.

Los miembros de peso molecular superior de cada serie homóloga de disolventes requieren la misma concentración de disolvente para iniciar el proceso de solución.

Conforme asciende la serie homóloga las curvas en cada caso caen y se acercan a una asíntota horizontal, a la concentración representada por esta asíntota se le conoce como la clase de concentración inicial ( $n_p$ ), se

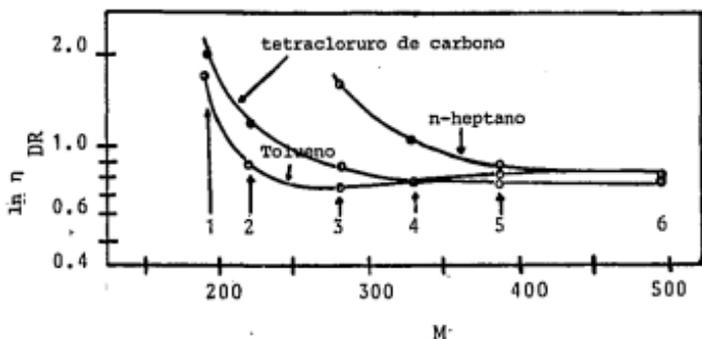


Figura 2.41 Concentraciones iniciales de nitrocelulosa vs.  $M$ , para ftalatos de di- $n$ -alquilo en tolueno,  $n$ -heptano y tetracloruro de carbono a 20 °C. 1) Ftalato de dimetilo. 2) Ftalato de dietilo. 3) Ftalato de di- $n$ -butilo. 4) Ftalato de di- $n$ -hexilo. 5) Ftalato de di- $n$ -octilo. 6) Ftalato de di- $n$ -dodecilo.

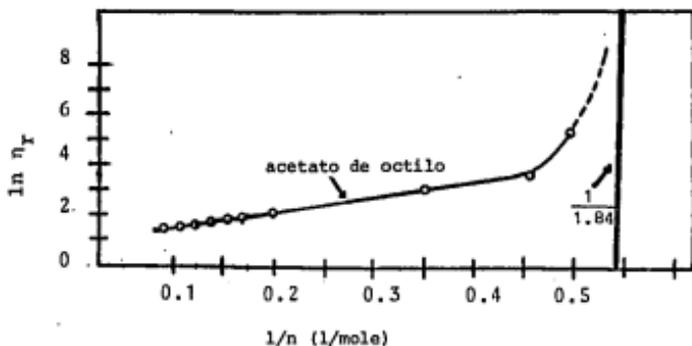


Figura 2.42 Viscosidad relativa a 20 °C de una solución de nitrocelulosa en ésteres acéticos y mezclas de acetato de  $n$ -octilo y tolueno.

considera la magnitud de  $\eta_E$  como un criterio de la efectividad de un disolvente con cierto tipo de polímero, siendo este criterio más realista que el criterio termodinámico.

#### TECNICA DE VISCOSIDAD

El logaritmo de la viscosidad relativa ( $\eta_r = \eta_{\text{soln}} / \eta_{\text{disolv}}$ ) es una medida del grado de agregación de las macromoléculas. Conforme aumenta la concentración del disolvente disminuye la agregación de las moléculas del polímero, lo cual se comprueba al construir una gráfica del  $\ln \eta_r$  v.s. el recíproco de la concentración dado en 1/mole, ya que se obtiene una relación lineal hasta valores cercanos a  $\eta_{DR}$ , donde la curva tiende rápidamente a la asíntota vertical  $1/\eta_{DR}$ , como se puede observar en la gráfica 2.42

Este comportamiento se puede explicar de la siguiente manera:

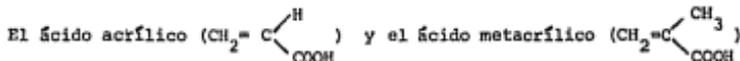
Cuando la concentración del disolvente es alta, no es posible que dos centros activos del polímero se encuentren simultáneamente desprotegidos, en esta situación la agregación se puede realizar solo en una dimensión, sin embargo conforme la concentración del disolvente se aproxima a  $\eta_{DR}$  no hay suficientes moléculas de disolvente presentes para mantener todos los centros activos solvatados, por lo que es posible encontrar tres centros activos por molécula. Tan pronto como haya un número apreciable de moléculas de polímero, conteniendo cada una tres centros activos, las condiciones son apropiadas para que se produzca agregación en tres dimensiones y la solución se convierte rápidamente a gel. Esto ocurre cuando la concentración molar del solvente sea igual a  $\eta_{DR}$ .

#### 2.5 Plastificantes para acrílicos

Con el fin de comprender mejor el comportamiento de los plastificantes en los materiales acrílicos especialmente para el PMMA, se dará un resumen de las propiedades más importantes de los homopolímeros de los acrílicos, un planteamiento teórico sobre los requerimientos de compatibilidad de plastificantes para acrílicos, una lista de los plastificantes más conocidos para el PMMA y finalmente se revisarán algunas de las aplicaciones de acrílicos plastificados.

### 2.51 Propiedades físicas de los monómeros acrílicos (3)

Los monómeros acrílicos son un grupo de compuestos pertenecientes al grupo de monómeros de tipo vinílico, los cuales al polimerizarse dan lugar a un grupo extenso de materiales termoplásticos de gran uso.



son la base para síntesis de los plásticos acrílicos.

Cuando se los esterifica con diversos tipos de alcoholes, dan lugar a los ésteres acrílicos. La sustitución con halógenos da lugar a un grupo muy útil de acrilatos de los cuales los cloroacrilatos son los más conocidos. Los acrílicos que contienen nitrógeno son de amplio uso, siendo el acrilonitrilo el más usado. La acrilamida y el acrilaldehído y muchos otros derivados son también de gran uso comercial.

Dependiendo de la finalidad que tenga el polímero será la técnica de polimerización usada. Estos métodos de polimerización pueden clasificarse en:

|                                         |                                                                                                                                                           |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Polimerización en masa                  | $\left\{ \begin{array}{l} \text{polimerización en emulsión} \\ \text{polimerización en suspensión} \\ \text{polimerización granular} \end{array} \right.$ |
| Polimerización en solución              |                                                                                                                                                           |
| Polimerización en sistemas heterogéneos |                                                                                                                                                           |

El método de polimerización en masa se usa para producir tubos, varillas y láminas.

Por medio de la polimerización en solución se producen lacas, adhesivos y películas resistentes al agua.

Hules, películas suaves y emulsiones para el tratamiento de textiles son producidos por medio de la polimerización en emulsión.

Con la polimerización en suspensión se pueden producir pequeñas cantidades fácilmente manejables y procesables.

La polimerización granular permite obtener partículas granulares y esponjosas.

Debido a la gran diversidad en sus propiedades los polímeros acrílicos

un intervalo muy amplio de propiedades físicas dependiendo de la selección de los monómeros y el método de polimerización usado. Debido a esto los acrílicos son adaptados casi a cualquier aplicación.

Los acrílicos presentan una gran resistencia a los efectos causados por una larga exposición al sol, calor o intemperie.

Las láminas de PMMA producidas por polimerización en masa tienen gran parecido al vidrio ya que son rígidas, tienen una buena resistencia al impacto, resistencia a los efectos producidos a la intemperie y presentan una fácil aceptación a pigmentos y colorantes.

Los polvos acrílicos para moldeo poseen las mismas propiedades que las láminas acrílicas.

Las fibras acrílicas especialmente las de acrilonitrilo, exhiben resistencia al envejecimiento, humedad y a la luz solar. Además el acrilonitrilo ha sido usado en la fabricación de materiales elastoméricos.

Los polímeros y copolímeros en emulsión, se usan para mejorar características de textiles, como la de darles más cuerpo, suavidad y proporcionarles cierto grado de rigidez permanente, también se utilizan para recubrimientos de papel y para pinturas.

Los polímeros en solución se utilizan para la producción de lacas, de revestimientos, adhesivos, en materiales para renovación y protección de obras de arte.

Los acrílicos tienen usos muy diversos y actualmente se hacen muchos estudios para encontrarles nuevas aplicaciones, sin embargo por razones de costo y con el objeto de mejorar las propiedades de una resina para un uso específico los homopolímeros acrílicos se usan en algunos casos, la mayoría de las veces se les usa como copolímeros de 2,3 o 4 monómeros, aún las láminas de PMMA contienen usualmente una pequeña porción de ácido metacrílico o de un agente reticulante.

Ya que uno de los objetivos de este trabajo es el de investigar si el efecto producido por el ciclopentadieno o el dicitoclopentadieno al ser adicionados al PMMA al final de su polimerización es el de un plastificante, es importante conocer las propiedades de este sin plastificar, por lo que a continuación se presenta la tabla #2.51 con las propiedades más importantes del PMMA sin plastificar (30)

| PROPIEDAD                                         | METODO ASTM  | POLIMETACRILATO DE METILO                                                         |                       |
|---------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
|                                                   |              | VACIADO                                                                           | MOLDEADO              |
| 1. Resistencia a la tensión, psi                  | D 638, D 651 | 8000-11000                                                                        | 7000-11000            |
| 2. Elongación, %                                  | D 638        | 2-7                                                                               | 2-10                  |
| 3. Módulo de tensión, $10^3$ psi                  | D 638        | 3.5-5.0                                                                           | 4.5                   |
| 4. Esfuerzo a la flexión, psi                     | D 790        | 2000-17000                                                                        | 12000-17000           |
| 5. Resistencia al impacto, ft-lb/in               | D 256        | 0.4-0.5                                                                           | 0.3-0.5               |
| 7. Dureza Rockwell                                | D 785        | M 80- M 100                                                                       | M 85-M 105            |
| 8. Módulo de flexión                              | D 790        | $3.9-4.7 \times 10^5$                                                             | $4.0-4.7 \times 10^5$ |
| 9. Módulo de compresión                           | D 695        | $3.9-4.6 \times 10^5$                                                             | $3.7-4.6 \times 10^5$ |
| 10. Conductividad térmica $10^{-4}$ cal/cm seg °C | C 177        | 4-6                                                                               | 4-6                   |
| 11. Calor específico, cal/g °C                    | —            | 0.35                                                                              | 0.35                  |
| 12. Expansión térmica $10^{-6}$ °C                | D 696        | 5-9                                                                               | 5-9                   |
| 13. Gravedad específica                           | D 792        | 1.17-1.20                                                                         | 1.17-1.20             |
| 14. Índice de refracción, $n_D$                   | D 592        | 1.48-1.50                                                                         | 1.49                  |
| 15. Absorción de agua, 24 h 1/8 in de grosor, %   | D 570        | 0.30-0.40                                                                         | 0.30-0.40             |
| 16. Flamabilidad, in/min                          | D 685        | lenta                                                                             | lenta                 |
| 17. Cualidades para el maquinado                  | —            | regulares-excelentes                                                              | regulares-excelentes  |
| 18. Efecto de la luz solar                        | —            | ninguno                                                                           | ninguno               |
| 19. Efecto de ácidos débiles                      | D 543        | ninguno                                                                           | ninguno               |
| 20. Efecto de ácidos fuertes                      | D 543        | Atacado solamente a altas concentraciones y ácidos oxidantes                      |                       |
| 21. Efecto de álcalis débiles                     | D 543        | ninguno                                                                           | ninguno               |
| 22. Efecto de álcalis fuertes                     | D 543        | lo atacan                                                                         | lo atacan             |
| 23. Efecto de solventes orgánicos                 | D 543        | Soluble en cetonas, ésteres, hidrocarburos aromáticos y clorados.                 |                       |
| 24. Claridad                                      | —            | Transparente (transmisión de luz) >92%<br>translúcido y opaco, oscurecimiento < 2 |                       |

## 2.52 Química de los monómeros acrílicos

Según se puede observar en la fórmula básica general de los acrílicos  $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{COO(R')} \end{matrix}$ , éste monómero de tipo vinílico es capaz de tener un gran número de cambios moleculares. La doble ligadura permite que la sustancia sea capaz de polimerizarse para formar resinas termoplásticas. La R y R' pueden ser reemplazadas por H, la serie de alifáticos  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  etc., halógenos, grupo nitrilo (CN), grupo amida ( $\text{NH}_2$ ) para dar una serie extensa de materiales.

### Reacciones químicas de los monómeros acrílicos.

Los acrílicos tienen dos grupos reactivos:

1) El grupo terminal que puede ser carboxilo, nitrilo, ester, aldehído, halógeno etc.

2) La doble ligadura entre los dos carbonos.

Entre las reacciones más importantes que pueden tener estos dos grupos reactivos tenemos:

a) Esterificación del carboxilo con alcoholes superiores para formar ésteres.

b) Los ésteres acrílicos reaccionan con dienos para formar ésteres cicloalifáticos según la reacción de Diels-Alder.

c) La acroleína reacciona con fenol, urea, etc., para formar resinas de condensación, también puede utilizarse como sustituto del formaldehído para producir resinas fenólicas modificadas.

d) La reacción especial de la doble ligadura en la cual el monómero se combina consigo mismo a través de este doble enlace se conoce como polimerización. El MMA tiene un peso molecular de 100.11, el polímero usado para placas puede llegar a tener un peso tan alto como de 1,000,000

Según las condiciones usadas, el producto terminal puede tener peso molecular bajo o alto, como generalización se puede decir que los polímeros de peso bajo son materiales suaves y los de peso molecular alto son rígidos.

Los polímeros formados por cadenas lineales son termoplásticos, ya que se les puede moldear varias veces calentándolos hasta el punto en donde se suavizan, propiedad que no poseen los termofijos que son los polímeros reticulados.

Los monómeros acrílicos de menor peso molecular, se polimerizan es-

pontáneamente a temperaturas normales, por lo que es necesario al almacenarlos o embarcarlos agregar un inhibidor de la polimerización. El inhibidor más comunmente usado es la hidroquinona o su éter metílico, los cuales se agregan en porcentajes de 0.001 a 0.1 según la actividad del monómero. Antes de polimerizar puede ser necesario remover el inhibidor, lo que puede hacerse lavando con álcali o destilando a presión reducida, pero en muchos casos puede ser superado el efecto del inhibidor con transferencia de energía en forma de calor o agregando mayor cantidad de catalizador.

Para iniciar una polimerización es necesario proporcionar energía al sistema de alguna forma, como por ejemplo, por medio de: radiación ultravioleta, rayos gama, calor y catalizadores, entre los métodos más comunes.

Una vez iniciada la polimerización tiende a continuar como una reacción en cadena, a una velocidad que se va incrementado en el transcurso de la polimerización por la producción de calor, por lo que es necesario controlar este factor.

### 2.53 Compatibilidad de los plastificantes para polímeros acrílicos (3).

Un polímero amorfo puede ser considerado desde el punto de vista de la termodinámica como un líquido, por lo que la solubilidad de un plastificante con un polímero puede ser estudiado de la misma forma que se hace con los líquidos. Cuando dos líquidos tienen valores mínimos de calor de mezclado, deben tener densidades de energía cohesiva (DEC) similares para ser miscibles. El DEC, es la energía requerida para separar a una distancia infinita todas las moléculas contenidas en un  $\text{cm}^3$  de líquido a pesar de la acción de las fuerzas intermoleculares. El DEC es igual al cociente del incremento de la energía de vaporización y del volumen molar del líquido. ( $\Delta H_{\text{vap}} / \bar{V}$ ). El parámetro de solubilidad ( $\delta$ ) es igual a  $\sqrt{\text{DEC}}$

Como ya se había señalado antes, el parámetro de solubilidad no resulta ser un criterio totalmente confiable para predecir la solubilidad de un polímero y un plastificante, sin embargo es un criterio útil, ya que si las dos sustancias tienen los valores de sus parámetros de solubilidad parecidos tienen gran posibilidad de ser compatibles, según han comprobado varios investigadores.

### 2.531 Predicción de la compatibilidad a partir de los parámetros de solubilidad.

En base a la correlación observada entre la solubilidad y la diferencia entre los parámetros de solubilidad del polímero y el plastificante es posible

seleccionar plastificantes compatibles para varios ésteres acrílicos y metacrílicos.

Se presenta la tabla # 2.5311 con los valores de  $\delta$  para polímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos, posteriormente se presenta la #2.5312 con valores de para algunos ésteres ftálicos(28).

TABLA # 2.5311

| POLIMERO                      | $\delta$ ( cal/ cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> |
|-------------------------------|--------------------------------------------------|
| Poliacrilato de metilo        | 9.7                                              |
| Poliacrilato de etilo         | 9.2                                              |
| Poliacrilato de n-butilo      | 8.7                                              |
| Poliacrilato de isobornilo    | 8.2                                              |
| Polimetacrilato de metilo     | 9.3                                              |
| Polimetacrilato de etilo      | 9.1                                              |
| Polimetacrilato de n-propilo  | 8.8                                              |
| Polimetacrilato de n-butilo   | 8.7                                              |
| Polimetacrilato de t-butilo   | 8.3                                              |
| Polimetacrilato de n-octilo   | 8.4                                              |
| Polimetacrilato de laurilo    | 8.2                                              |
| Polimetacrilato de estearilo  | 7.8                                              |
| Polimetacrilato de isobornilo | 8.1                                              |

TABLA # 2.5312

| ESTERES FTALICAS             | $\delta$ ( cal/ cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> |
|------------------------------|--------------------------------------------------|
| Ftalato de dimetilo          | 10.5                                             |
| Ftalato de dietilo           | 9.9                                              |
| Ftalato de di-n-butilo       | 9.3                                              |
| Ftalato de di-n-hexilo       | 9.1                                              |
| Ftalato de di (2-etilhexilo) | 8.8                                              |

A partir de estos datos es posible predecir cual es el mejor o los mejores plastificantes para cada polímero. El mejor plastificante para cada resina resulta ser el que tenga una menor diferencia entre su valor de  $\delta$  y el del polímero, por ejemplo: para el poliácrlato de butilo, el polimetacrilato de propilo y el polimetacrilato de n-butilo, el plastificante más compatible es el ftalato de di(2-etil hexilo), para el polimetacrilato de metilo el más compatible es el ftalato de dibutilo. Los polímeros de la tabla # 2.5311 con los valores de  $\delta$  menores a 8.7, son más compatibles con plastificantes menos polares que los enlistados en la tabla # 2.5312

Estas correlaciones solo son válidas para solventes y plastificantes con polaridad moderada, o sea aquellos que incluyen grupos aromáticos cetónicos o ésteres carboxílicos, no se incluyen compuestos más polares que contengan nitrilos, car

bonatos cíclicos, etc., o grupos con puentes de hidrógeno.

Se puede decir como conclusión, que como primera aproximación el concepto del parámetro de solubilidad provee un método útil para seleccionar plastificantes compatibles para polímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos.

### 2.532 Plastificantes para polimetacrilato de metilo (3).

Se presenta la tabla # 2,532 con una lista de plastificantes compatibles para el PMMA.

TABLA # 2,532

1. ABIETINOS
  - abietato de metilo
  - abietato de metilo hidrogenado
2. ADIPATOS
  - adipato de di(n-hexilo)
  - adipato de dicapriilo
  - adipato de diisooctilo
  - adipato de dinonilo
  - adipato de dibutoxiethyl
  - adipato de dicitclohexilo
3. AZELATOS
  - tioazelato de 4-di(2-etilhexilo)
  - azelato de diisobutilo
4. CITRATOS
  - citrato de tributilo
5. ESTERES DE GLICOLAS Y POLIOLAS
  - dibenzoato de dietilenglicol
  - dibenzoato de dipropilenglicol
  - triacetato de glicerol
  - tripropionato de glicerol
  - diacetato de trietilenglicol
  - dipropionato de trietilenglicol
  - di-2-etilbutirato de trietilenglicol
  - di-2-etilhexoato de trietilenglicol
  - di-2-etilhexoato de polietilenglicol
6. GLICOLATOS
  - glicolato de metil-ftalil-etilo
  - glicolato de etil-ftalil-etilo
  - glicolato de butil-ftalil-butilo
7. FOSFATOS
  - fosfato de trietilo
  - fosfato de tributilo
  - fosfato de tri-(butoxiethyl)

fosfato de trifenilo  
 fosfato de tricresilo  
 fosfato de monofenil di-xenilo  
 fosfato de difenil mono-xenilo  
 fosfato de di-(t-butilfenil) mono-(t-butilcresilo)

## 8. FTALATOS

ftalato de dimetilo  
 ftalato de dietilo  
 ftalato de dibutilo  
 ftalato de diamilo  
 ftalato de dihexilo  
 ftalato de di-(metilisobutilcarbinilo)  
 ftalato de butil-octilo  
 ftalato de butil-isohexilo  
 ftalato de di-(n-octilo)  
 ftalato de diisooctilo  
 ftalato de di-(2-etilhexilo)  
 ftalato de n-octil-n-decilo  
 ftalato de dicitclohexilo  
 ftalato de butil-ciclohexilo  
 ftalato de di-(metoxietilo)  
 ftalato de di-(butoxietilo)  
 ftalato de metilciclohexil isobutilo  
 ftalato de dibencilo  
 ftalato de difenilo  
 ftalato de butil-bancilo  
 ftalato de 2-etilhexil-bencilo  
 bis(2-etilhexil)ftalato de hexametileno  
 4,5-epoxitetrahidroftalato de diisodécilo

## 9. SEBACATOS

sebacato de dimetilo  
 sebacato de dibutilo  
 sebacato de dioctilo  
 sebacato de diisooctilo  
 isosebacato de di (2-etilhexilo)  
 isosebacato de dibutilo  
 sebacato de butil bencilo  
 sebacato de dibencilo

## 10. Sulfonatos y sulfonamidas

p-toluensulfonato de etilo  
 p-toluensulfonato de O-cresilo  
 p-toluensulfonamida  
 p-toluensulfonamida de ciclohexilo

## 11. Otros

oleato de tetrahidrofurfurilo  
 parafinas cloradas  
 benzoato de bencilo  
 acetanilida de etilo  
 guanidina de trifenilo  
 eter difenilico  
 pentacloroestearato de metilo  
 alcanfor  
 tartrato de dibutilo

### 2.533 Principales aplicaciones para polímeros acrílicos plastificados(3)

#### a) Láminas acrílicas

Generalmente las láminas de PMMA no contienen plastificantes, pero es posible encontrar comercialmente láminas plastificadas con ftalato de dibutilo en un 5 por ciento, con el objeto de que presenten una menor distorsión térmica.

#### b) Polvos para moldeo

Cuando se tiene un intervalo de peso molecular y una distribución apropiada, las propiedades de flujo para el PMMA son excelentes, por lo que no es necesario agregarle plastificantes, de hecho en el caso de los materiales dentales es aconsejable no agregar plastificante, ya que éstos pueden causar una excesiva deterioración al material.

#### c) Soluciones de resinas para recubrimientos

Las resinas acrílicas plastificadas, se usan en general como ingredientes de recubrimientos en solución, debido a su excelente resistencia a la deterioración causada por las condiciones ambientales.

Las resinas usadas con esta finalidad, pueden ser homopolímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos, copolímeros de dos o más ésteres acrílicos o metacrílicos, copolímeros de ésteres acrílicos o metacrílicos con cantidades menores de monómero y mezclas de dos o más materiales resinosos. Todos estos materiales pueden presentarse como lacas acrílicas, mezclas de resinas acrílicas, resinas termofijas o resinas en emulsión, estando todas plastificadas en un mayor o menor grado.

Los usos de estos recubrimientos es muy variado, por ejemplo: lacas resistentes al agrietamiento, recubrimientos luminiscentes, recubrimientos para aeronaves, etc.,

#### d) Otras aplicaciones de resinas acrílicas plastificadas.

Hay algunos ejemplos de aplicaciones variadas de resinas acrílicas plastificadas, existen ya vendas quirúrgicas hechas con un polímero o copolímero de un éster acrílico y vinílico, con aceite vegetal y/O un ftalato o sebacato, también se ha reportado un detergente no acuoso para piel humana, que consiste en soluciones de metacrilatos en solventes orgánicos y que contienen plastificantes como el ftalato de dibutilo.

### 2.6 CICLOPENTADIENO Y DICICLOPENTADIENO (32)

El ciclopentadieno y el dicitlopentadieno, son compuestos de interés

en el área de polímeros, ya que a partir de ellos se obtienen productos parecidos al hule natural, se buscan continuamente miembros de esta familia, que sirvan para mejorar las propiedades de nuevos hules y sean útiles en las síntesis de resinas.

El ciclopentadieno es un dieno muy reactivo, a partir de él se han preparado un gran número de polímeros y derivados, algunos de los cuales tienen gran valor comercial. Puede producir compuestos parecidos al hule (4) al polimerizarse en presencia de catalizadores, desafortunadamente la producción de ciclopentadieno en volumen es reducido como para ser usado en la producción de llantas, sin embargo es posible usarlo como copolímero para modificar otros hules.

El ciclopentadieno tiene básicamente dos tipos de reacción: la adición y la condensación. Las reacciones de adición se producen con una olefina, y estas reacciones son adiciones del tipo Diels-Alder (22) y (23). Esta reacción permite la obtención de gran cantidad de compuestos como son los polímeros de ciclopentadieno, donde figura el diciticlopentadieno, otros compuestos son los terpenos, el alcanfor, los derivados de benceno parcialmente hidrogenados, complejos con quinonas de gran uso en la industria de los pigmentos y el anhídrido que se produce en la adición del ciclopentadieno al anhídrido maleico que puede ser usado para resinas alquídicas, las reacciones de condensación con aldehídos y cetonas producen sustancias farmacéuticas de importancia, como los barbitúricos y los fulvenos.

Todas estas reacciones hacen que el ciclopentadieno sea una materia prima de especial interés en el campo de los polímeros, de las sustancias farmacéuticas y en el campo de la síntesis en química orgánica.

#### 2.61 Obtención de ciclopentadieno y del diciticlopentadieno.

No existe un proceso industrial para la sola producción de ciclopentadieno. Se le obtiene como subproducto en las siguientes operaciones térmicas:

1. Carbonización o coquificación de la hulla.
2. Pirólisis de hidrocarburos, especialmente gasóleo y de la nafta en presencia de vapor de agua.
3. También se le obtiene durante la obtención del etileno, a partir de la pirólisis del etano, propano y otras materias primas. Durante estas pirólisis se producen también benceno, naftaleno, isopreno, piperileno, etileno, etc.

Para separar el ciclopentadieno de esta mezcla se destila el producto total de la pirólisis hasta recoger un destilado constituido por hidrocarburos de cinco átomos de petróleo y otros componentes más ligeros. Posteriormente se calienta es-

te destilado para obtener el dicitlopentadieno, proceso que puede durar de 6 a 24 h. según sea la concentración y temperaturas empleadas.

## 2.62 Propiedades físicas (32),(33).

Se presenta la tabla #2.62, con las constantes físicas más importantes del ciclopentadieno y del dicitlopentadieno.

TABLA # 2.62

| PROPIEDAD                                                             | CICLOPENTADIENO                    | DICICLOPENTADIENO(isómero endo) |
|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Estado físico                                                         | líquido incoloro                   | crisales incoloros              |
| Olor                                                                  | terpénico agradable                | alcanforado                     |
| Densidad $d_4^{20}$                                                   | 0.8024                             | 0.9770                          |
| Punto de ebullición °C<br>(760 mm Hg)                                 | 41.5                               | 170                             |
| Índice de refracción $n_D^{20}$                                       | 1.4429                             | 1.5061                          |
| Calor de combustión<br>(kcal/mol)                                     | 847.8 (líquido)<br>707±7 (gaseoso) | 1378.4                          |
| Calor de vaporización<br>(kcal/mol)                                   | 7                                  | 9.2                             |
| Calor de formación(kcal/mol)<br>(a partir del calor de<br>combustión) | 1153±7                             |                                 |
| (a partir de energía de<br>enlaces)                                   | 1152±7                             | 1865                            |
| Calor de fusión<br>(kcal/mol)                                         |                                    | 510                             |

## 2.63 Propiedades químicas

A continuación se presentan las reacciones más importantes del ciclopentadieno.

### 2.631 Adición diénica (33)

Este tipo de adiciones se realizan según el mecanismo de Diels-Alder, con un dienófilo en las posiciones 1,4 del ciclopentadieno. La reacción se realiza

poniendo en contacto los dos reactivos con o sin solvente y a temperaturas que varían desde la ambiental a los 200 °C, siendo las reacciones fuertemente exotérmicas ( 17 a 18 kcal/gmol). Se pueden preparar gran cantidad de derivados, muchos de los cuales se utilizan como intermediarios en la fabricación de plastificantes, medicamentos, pesticidas, resinas, secantes de pinturas y otros muchos productos.

Por medio de este tipo de adición se realizan muchas reacciones como la polimerización del ciclopentadieno, reacciones con ácidos monobásicos y dibásicos, cetonas, aldehídos, cetenas, compuestos vinílicos, quinonas, etc.

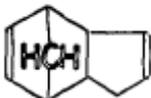
#### a) Polimerización.

El ciclopentadieno se polimeriza fácilmente, puede dar lugar a dicitopentadieno que es el dímero y a polímeros de mayor peso molecular. La reacción de dimerización es espontánea, y su velocidad aumenta con la temperatura. Se han hecho investigaciones sobre la cinética de esta dimerización siguiendo parámetros como el índice de refracción, susceptibilidad magnética y curvas de presión de vapor contra composición (32). Según estos estudios las velocidades aproximadas de dimerización del ciclopentadieno líquido a las que se manipula son: (33)

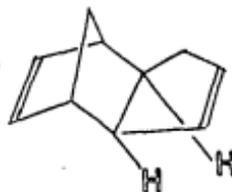
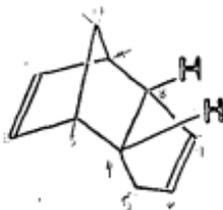
|                       |     |      |     |    |     |     |     |    |    |    |
|-----------------------|-----|------|-----|----|-----|-----|-----|----|----|----|
| TEMPERATURA °C        | -80 | -20  | 0   | 10 | 15  | 20  | 25  | 30 | 35 | 40 |
| DIMERIZACION % gmol/h | 0   | 0.05 | 0.5 | 1  | 1.5 | 2.5 | 3.5 | 6  | 9  | 15 |

La dimerización puede ser catalizada en ciertas condiciones, con peróxido de benzofilo, con peróxido de difeniletileno, ácido tricloroacético y la mayoría de los sulfuros negros( sulfuro de plomo, sulfuro de cobre, sulfuro de plata, etc. ), sin embargo existen grandes incógnitas del porqué en otras condiciones no actúan como catalizadores o lo hacen deficientemente.

La estructura del dicitopentadieno se representa como:



El dicitopentadieno, puede presentarse en dos formas estereoisoméricas, la endo y la exo, que se pueden representar.

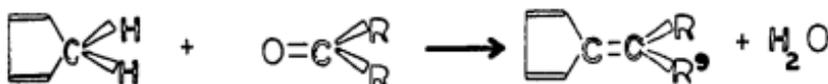


El estereoisómero endo funde a 32 °C, el exo a 19 °C. La estructura predominante es la endo hasta 75 °C, arriba de esta temperatura, aparece y empieza a aumentar la proporción del exo, a 130 °C hay una mezcla al 50% de los dos estereoisómeros.

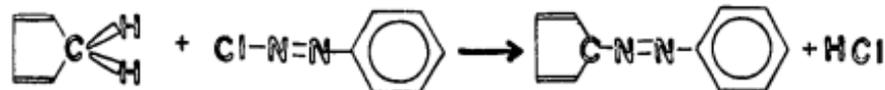
b) Otras reacciones de adición importantes se presentan en la tabla # 2.631 (33)

### 2.632 Condensación (33)

El grupo metilénico - CH<sub>2</sub> - es muy activo, da lugar a reacciones de condensación. Puede reaccionar con aldehídos y cetonas en presencia de agentes de condensación alcalinos, produciendo compuestos fulvénicos, que son coloridos. Un ejemplo sería la condensación con una cetona.



Otra reacción de condensación es la que se realiza con compuestos de diazonio, como ejemplo se tiene el cloruro de bencendiazonio en acetato de sodio que da lugar a cristales de color café de ciclopentadienilazobenceno.



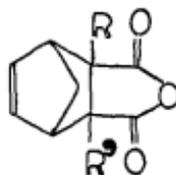
### 2.633 Derivados metálicos (33)

Hay una gran cantidad de derivados metálicos de ciclopentadieno. Los ciclopentadienuros de potasio y Grignard, fueron los primeros sintetizados, luego los sódicos, después siguió el descubrimiento del ferroceno (biciclopentadienuro de hierro) que despertó gran interés ya que después de él se sintetizaron todos los compuestos simples de ciclopentadieno y metales, de estos compuestos los de metales de transición han suscitado un gran interés por la gran estabilidad que presentan con respecto a la mayoría de los compuestos organometálicos.

DIENOPILO

ESTRUCTURA DEL COMPUESTO

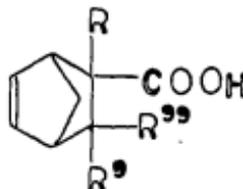
1) ACIDOS DIBASICOS Y DERIVADOS



ANHIDRIDO MALEICO

|   |    |
|---|----|
| R | R' |
| H | H  |

2) ACIDOS MONOBASICOS



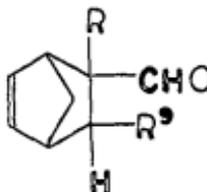
ACIDO ACRILICO Y SUS ESTERES

|   |    |     |
|---|----|-----|
| R | R' | R'' |
| H | H  | H   |

ACIDO METACRILICO

|                 |   |   |
|-----------------|---|---|
| CH <sub>3</sub> | H | H |
|-----------------|---|---|

3) ALDEHIDOS



ACROLEINA

|   |    |
|---|----|
| R | R' |
| H | H  |

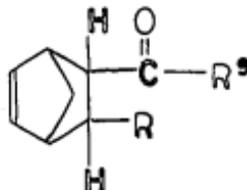
ALDEHIDO CROTONICO

|   |                 |
|---|-----------------|
| H | CH <sub>3</sub> |
|---|-----------------|

## DIENOFILO

4) CETONAS

## ESTRUCTURA DEL COMPUESTO

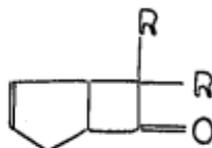


|                 |                               |
|-----------------|-------------------------------|
| R               | R'                            |
| CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               |
| H               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |

PROPENILMETILACETONA

VINILFENILCETONA

5) CETENAS

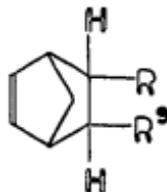


|                               |
|-------------------------------|
| R                             |
| H                             |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |

CETENA

DIFENILCETENA

6) COMPUESTOS VINILICOS



|   |                 |
|---|-----------------|
| R | R'              |
| H | H               |
| H | CH <sub>3</sub> |

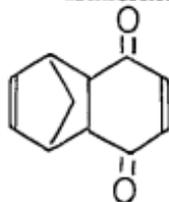
ETILENO

ESTIRENO

DIENOFILO

ESTRUCTURA DEL COMPUESTO

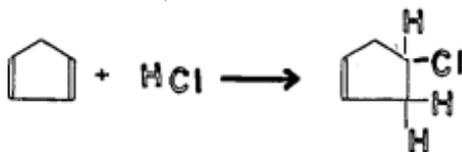
7) QUINONAS



P-Benzoquinona

2.634 Derivados halogenados (32)

Los halógenos y sus hidrácidos se adicionan fácilmente en las insaturaciones del ciclopentadieno, dando lugar a derivados halogenados, de los cuales solo el hexaclorociclopentadieno es importante. Como ejemplo se da la reacción entre el cloruro de hidrógeno seco y el ciclopentadieno disuelto en una sustancia inerte, como tolueno y cloroformo, que da lugar a la formación de cloruro de ciclopentilo, compuesto de poca estabilidad.

2.64 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL DICICLOPENTADIENO

Aunque el diciticlopentadieno es menos reactivo que el ciclopentadieno, se han sintetizado a partir de él gran número de derivados con aplicaciones útiles.

2.641 Reacción con ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico carboniza al diciticlopentadieno. En presencia de ácido fosfórico viscoso o ácido sulfúrico al 50% el diciticlopentadieno polimeriza sin que se produzca desprendimiento de ciclopentadieno (51).

Con ácido sulfúrico diluido se logran productos resinosos que contienen sulfonas  $C_{20}H_{22}SO_2$ , que es una masa quebradiza y dura. Con ácido sulfúrico acético produce derivados de color azul oscuro.

2.642 Reacción con ácido nítrico y nitrocompuestos (52).

El diciticlopentadieno en cloroformo y ácido nítrico a  $-15^{\circ}C$  da lugar al compuesto nitrosado. Con nitrito de amilo, ácido acético y ácido clorhídrico en solución alcohólica al 10% se produce nitrosocloruro, el nitrosobromuro se prepara de forma similar.

2.643 Derivados de halógeno (53)

El diciticlopentadieno adiciona dos moléculas de cualquier halógeno,

exceptuando al iodo, el cual adiciona sólo uno.

#### 2.644 Hidrogenación (54)

Se hidrogena progresivamente el diciticlopentadieno, pudiendo adicionarle de dos a cuatro hidrógenos, usando como catalizador níquel. La doble ligadura del anillo de biciclohepteno es el más reactivo, tiene un calor de hidrogenación de 33.2 kcal/gmol, el doble enlace del anillo pentagonal 26.2 kcal/gmol.

#### 2.645 Oxidación (53)

Se oxida con facilidad con permanganato de potasio. En el aire es resistente a la oxidación abajo de 300 °C. Actúa como inhibidor de la combustión de hidrocarburos más fácilmente oxidables.

#### 2.646 Reacción con azufre (32)

El azufre se disuelve en diciticlopentadieno a temperaturas menores a 105 °C. La solubilidad varía de 1% a 22 °C a 10% a 100 °C. Arriba de 100 °C, reacciona liberando H<sub>2</sub>S. Arriba de los 105 °C se realiza una reacción vigorosamente exotérmica, acompañada de formación de espuma en la mezcla de reacción, debido a la rápida liberación de H<sub>2</sub>S. Las características de los productos dependen de la composición de la mezcla, la temperatura y el tiempo de calentamiento, pudiendo variar desde aceites viscosos a sólidos duros, quebradizos y no cristalinos. Por ejemplo las mezclas que contienen hasta 35% de azufre, al ser calentadas menos de 3 h abajo de 155 °C, dan aceites de viscosidad variable. Los productos plásticos se obtienen cuando las mezclas contienen más de 50% de azufre y se calientan durante 30 o 45 minutos.

#### 2.65 USOS DEL CICLOPENTADIENO Y DICICLOPENTADIENO COMO PLASTIFICANTES.

En la sección 1.2 del capítulo 1, se hace una síntesis de las referencias encontradas sobre los usos generales del ciclopentadieno y el diciticlopentadieno como plastificantes y comonomeros en polímeros.

Se encontraron 17 referencias, 8 de las cuales tratan sobre el uso de dichos dienos como plastificantes para polímeros. No se encontró que se hayan usado como plastificantes para PMMA.

A continuación sólo se enuncian los casos encontrados sobre su uso como plastificantes. Remito al lector a la sección anteriormente mencionada para mayores detalles.

- 1) El dicitopentadieno se ha usado como modificador de barnices y esmaltes a base de poliésteres (13) (Ver sección 1.213 N°1).
- 2) El aducto de ciclopentadieno con anhídrido maleico se ha usado en plásticos reforzados con fibra de vidrio (18) (Ver sección 1.214 N°1)
- 3) El ciclopentadieno se ha usado como modificador en plásticos reticulados con estireno y modificados con fibra de vidrio (19) (Ver sección 1.214 N°2)
- 4) En los adhesivos conocidos como Tsiakrin, que son una mezcla de varios cianoacrilatos, el ciclopentadieno se ha usado como plastificante (14), (15) (Ver sección 1.215 N°1)
- 5) El ciclopentadieno y / o el dicitopentadieno se usan como plastificantes de resinas epóxicas (16) ( Ver sección 1.215 N°2)

### 3.0 MÉTODOS DE EVALUACION DE PLASTIFICANTES (2), (26).

Para poder determinar la utilidad de un platificante, es necesario evaluarlo una vez que ya ha sido adicionado a la resina a la que se quiera modificar ciertas propiedades.

Los primeros métodos de evaluación de plastificantes se hicieron en conexión a la industria de los revestimientos, donde tuvieron su primer gran aplicación. Al aumentar la producción de nuevos plásticos con aplicaciones diversas, se incrementó la demanda de plastificantes, lo que fomentó la diversificación en sus métodos de evaluación, los que han sido normalizadas por organizaciones de investigación industrial como la Sociedad Americana de Ensayos de Materiales (A.S.T.M.) y la Sociedad de Plásticos Industriales (S.P.I)

Una vez que ha sido determinada la compatibilidad entre la resina y el plastificante, las características que se evalúan son la permanencia y la eficiencia de éste último en la composición polímero-plastificante.

A continuación se presenta una síntesis de los principales ensayos usados en la evaluación de un plastificante.

#### 3.1 DETERMINACION DE LA COMPATIBILIDAD.

Para poder evaluar al plastificante es necesario de antemano determinar si hay compatibilidad con el polímero que se pretende plastificar. Dicha determinación puede realizarse por medio de los métodos D 3291-74 y D 2383-69 de la A.S.T.M.

En el primero método, se fabrican láminas de material que son dobladas hasta formar un pequeño ángulo, ya dobladas se colocan dentro de un montaje con el objeto de mantenerlas dobladas, introduciéndose en una cámara a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  y  $50 \pm 5\%$  de humedad relativa. Se saca el espécimen a intervalos fijos y se dobla en dirección opuesta, de manera que la parte interna del dobléz original quede afuera. Se examina la superficie, para determinar si hubo exudación del plastificante.

En el segundo método, se determina la compatibilidad en condiciones húmedas, se suspenden en un frasco cerrado, que contiene agua y se mantienen a  $60$  u  $80^\circ\text{C}$ , los especímenes se sacan a intervalos fijos para determinar si se produjo exudación.

### 3.2 EVALUACION DE LA PERMANENCIA

Como se citó en el capítulo 2, sección 2.33, la permanencia de un plastificante se evalúa por medio de su volatilidad, resistencia a la extracción por solventes, migración, exudación, estabilidad a la luz y a las temperaturas moderadamente altas.

Un plastificante tiene buena permanencia si tienen valores reducidos de volatilidad, migración y exudación, alta resistencia a la extracción por solventes y sea estable a la luz y a las temperaturas moderadamente altas.

#### 3.21 Determinación de la volatilidad.

La volatilidad se puede determinar por medio de varios métodos, como el propuesto por Reed (34) y por el método A.S.T.M D 1203-61T

En el primero método, se cortan especímenes en forma de discos con un diámetro de 3.5 in y 0.004 in de espesor, se pesan, para ser posteriormente colgados en un horno a  $60 \pm 1$  °C durante 10 días, al finalizar dicho período se pesan para calcular el porcentaje en peso perdido. Dicha pérdida varía inversamente con el grosor de la lámina y se duplica con un aumento de 7 ° de temperatura, por lo que es importante controlar dichos factores.

Esta prueba indica de una manera acelerada la cantidad de platificante perdido. Si se quiere conocer cual es la pérdida de éste en condiciones normales de uso, se puede utilizar la siguiente relación, la cual da resultados más precisos para plastificantes de mayor volatilidad y cuando la velocidad del aire es equivalente a la que tiene el aire que para verticalmente a través del horno.

$$T_n = T_{60} W_n d_n (10^{0.042})^{60-n} / W_{60} d_{60}$$

T = tiempo

n = temperatura a la que se desea conocer la volatilidad del plastificante

W = porcentaje del platificante perdido

d = grosor de la lámina

$10^{0.042}$  = velocidad del aire en el horno

En el segundo método se utiliza carbón activado, y se puede realizar de dos maneras; a) La muestra se pone en contacto directo con el carbón activado y b) La muestra se pone en contacto con el carbon activado a través de una malla de alambre. De la primera forma se ponen 120 cm<sup>3</sup> del carbón activado en el fondo del recipiente y se coloca el espécimen sobre dicho carbón y se cubre con

otra capa de  $120 \text{ cm}^3$  de carbón activado, luego se coloca la tapa del frasco de tal modo que permita una ventilación adecuada, se introduce el recipiente en un baño de  $70 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , 24 h., después de la cuales se vuelve a pesar el espécimen. En la segunda forma se coloca el espécimen sobre el carbón activado, el cual se encuentra en una malla de alambre, este sistema se mantiene a  $100 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La primera forma es más práctica, ya que permite comparar rápidamente muchos especímenes, sin embargo el segundo resulta más recomendable, ya que minimiza la migración del plastificante o de otros componentes, lo que permite que se determine más precisamente la pérdida por volatilización.

### 3.22 Determinación de la migración

La migración es el fenómeno por el cual al poner en contacto dos o más composiciones plastificadas, las moléculas del plastificantes de una se difunde a la otra, este fenómeno se observa por ejemplo al poner en contacto PVC plastificado con plastificantes del tipo ester en contacto con lacas de nitrocelulosa. La migración es función directa de la velocidad de difusión del plastificante del plástico a las estructuras adyacentes. El método usado para determinar este fenómeno es el D 2199-63T de la A.S.T.M., el cual fué elaborado específicamente para telas de vinilo en contacto con lacas, pero puede ser generalizado. En este ensayo se coloca el espécimen sobre una película de laca previamente acondicionada, asegurando el contacto íntimo entre los dos materiales por medio de una pesa, el sistema se mantiene a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  por tres días, después de los cuales se observa si hubo algún cambio en la laca que evidencie la migración.

### 3.23 Resistencia a la extracción por disolventes.

La resistencia a la extracción por disolvente depende fundamentalmente de la habilidad que tenga el plastificante para difundirse a la superficie de la resina, de la facilidad que tenga para escapar de dicha superficie y de los grupos funcionales que lo constituyan.

Se describen a continuación dos ensayos que se realizan para determinar la resistencia del plastificante a ser extraído por agua y por aceite (2).

En la primera determinación, se introduce el espécimen, previamente pesado en un recipiente con agua a  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  por 10 días, durante los cuales el agua es cambiada cada 24 h., al término del periodo de inmersión el espécimen se seca a  $60 \pm 1^\circ\text{C}$  por 3 h, y se vuelve a pesar para poder determinar el porcentaje en peso

del plastificante extraído.

El ensayo de extracción con aceite es análogo al anterior, solo que aquí se emplea aceite mineral, el cual se cambia el tercer y cuarto días.

### 3.24 Estabilidad del plastificante a la luz y a las altas temperaturas.

La estabilidad que presenta un plastificante a la luz y a las altas temperaturas, no sólo es una propiedad inherente a su pureza y tipo, sino que depende la combinación específica entre plastificantes, cargas y estabilizadores. (2), (26).

Cuando el polímero-plastificado absorbe la suficiente energía térmica o la proveniente de ciertas radiaciones como la del ultravioleta, se pueden producir reacciones de degradación en el plastificante, lo que provoca que el plástico se opaque, cambio de color y / o se vuelva rígido y pegajoso.

Para determinar la estabilidad a temperaturas moderadamente altas, el espécimen se coloca en un horno de convección forzada, a la temperatura a la cual se quiere determinar la estabilidad de la muestra, la prueba se da por terminada cuando la reflectancia del material se reduzca a cierto porcentaje de su valor original.

Otro ensayo práctico (35) consiste en colocar la formulación no estabilizada que se desea probar, en un molde de 6x6x0.075 in, que se coloca en un horno a 345 °C, por espacio de 5 min., después de los cuales se determina si hubo cambio de color en el espécimen, variable con la que se determinará cualitativamente dicha estabilidad a altas temperaturas.

### 3.3 EVALUACION DE LA EFICIENCIA.

Las resinas en general son duras y quebradizas en su forma no modificada, uno de los objetivos principales que se persiguen al agregar un plastificante a una resina es el de optimizar sus propiedades para que sean fácilmente manejadas y procesadas.

Para poder evaluar la modificación en las propiedades de la composición del polímero-plastificante se realizan una serie de ensayos estandarizados.

A continuación se presenta una breve descripción de las propiedades más usadas en la determinación de la eficiencia de un plastificante, la variación de dichas propiedades en función del contenido de plastificante adicionado, así co-

no los ensayos más usados para su determinación.

### 3.31 Propiedades mecánicas (36).

Debido al lugar prominente que disfrutaban los plásticos en la actualidad como materiales de diseño, es esencial que se determinen sus propiedades mecánicas, como su resistencia a la tensión, flexión, fuerza cortante, tensión y sus correspondientes combinaciones, que son las principales acciones mecánicas a las que se somete un material.

No tiene sentido comparar la eficiencia de los plastificantes en las composiciones plásticas si los ejemplares no son plastificados en grado equivalente, diversas propiedades han sido propuestas como base en que fundamentar dicha equivalencia, entre estas propiedades se incluyen la tensión, flexión, rigidez, dureza y módulo de elasticidad, sin embargo la equivalencia en alguna de esas propiedades no asegura la equivalencia en otras. Debido a su reproducibilidad y a la exactitud de las mediciones en el ensayo por tensión, éste es el preferido.

### 3.32 Resistencia a la tensión.

Un espécimen se sujeta a un esfuerzo por tensión, cuando se aplica una fuerza paralela a su eje más largo. En este tipo de esfuerzo las moléculas que constituyen al espécimen aumentan su distancia entre sí hasta un límite en que se produce la fractura del material. La mayoría de los materiales presentan dos tipos de comportamiento bajo este esfuerzo, uno es el comportamiento elástico, en el cual el material al dejar de actuar la carga regresa a su estado original, el otro es el plástico en el cual la deformación que se produce es permanente. En el primer intervalo las deformaciones son pequeñas y su comportamiento queda descrito por la ley de Hooke, en el segundo las deformaciones son grandes y ya no se puede aplicar ésta ley.

Cuando se agrega a una resina un plastificante la resistencia a la tensión disminuye, y la elasticidad y elongación aumentan.

La resistencia a la tensión disminuye debido a que al agregar el plastificante aumentan el número de grupos terminales que provocan la disminución de las interacciones intermoleculares aumentando el número de fuentes que provocan la rotura tensil. La disminución de la resistencia a la tensión sigue la relación:

$$T.S. = a - (b/\bar{M}_2) - (bw_1/\bar{M}_1) \quad (2)$$

T.S. : resistencia a la tensión

$\bar{M}_2$  : peso molecular del polímero

$\bar{M}_1$  : peso molecular del plastificante

$w_1$  : porcentaje en peso del plastificante

Las propiedades tensiles de la resina plastificada se pueden determinar por el método D 638-76 de la A.S.T.M. En este método, el espécimen al cual se ha dado un pretratamiento se coloca en una máquina de ensaye donde es sujeto a una fuerza de tensión axial a cierta velocidad y condiciones de temperatura y humedad. Con este ensayo además se pueden determinar la resistencia a la tensión, el porcentaje de elongación, la velocidad media de deformación, la velocidad media de esfuerzo y el módulo de Young.

### 3.33 Resistencia a la flexión.

Se dice que un material es flexible, cuando puede ser doblado sin romperse, sin embargo este concepto varía para diferentes industrias, por ejemplo en la industria del moldeo se dice que flexible es la sustancia capaz de ser doblada fácilmente, en la industria de los recubrimientos, flexibilidad es lo mismo que distensibilidad.

Al agregar un plastificante a una resina, ésta se vuelve mas flexible, esto se debe a que el primero es atraído a la cadena polimérica, modificando las fuerzas de Van der Waals, no sólo porque las uniones polímero-polímero son sustituidas por polímero-plastificante, sino por el volumen del plastificante, el cual forma una fase continua que a altas concentraciones permite que el polímero solvatoado se deslice más fácilmente, lo que provoca una disminución en su resistencia a la flexión.

Cuando se agrega plastificante a la resina en una concentración del 8 al 15%, se realiza una solvatación en que el plastificante se liga a una resina, y se produce una pérdida ligera en la resistencia a la tensión, pero no hay incremento en flexibilidad o elongación, a concentraciones mayores se produce un incremento notable en la elongación y flexibilidad, mientras que la resistencia a la tensión permanece casi constante.

Para poder estudiar el comportamiento del material en flexión se puede realizar el ensayo D 790-71 de la A.S.T.M., en el cual se coloca el espécimen sobre dos soportes y se le aplica una carga en su parte central hasta provocar la

fractura. En este ensayo se pueden evaluar el máximo esfuerzo resistido por la fibra mas externa, resistencia a la flexión o módulo de rotura, módulo secante y módulo tangente de elasticidad. Si el material no se fractura bajo este tipo de esfuerzo, se calcula la resistencia en el punto de cedencia, esfuerzo a una deformación dada y máxima deformación.

Si se desea determinar la flexibilidad de un revestimiento, hay un método (37) en cual se determina el número de dobleces de 180° que un espécimen soporta mediante el flexómetro Pfund. En otro método (38), se emplea un ensayador en el cual se aplica una carga a una velocidad constante de 1000 psi en 74 seg. Se dice que un ejemplar tiene una flexibilidad constante, cuando se elonga un 100% a 25 °C, con una carga de 1000 psi, lo que equivale a un módulo de elongación de 1000 psi.

### 3.34 Módulo de elasticidad

El vocablo módulo de elasticidad se aplica al cociente de cualquier tipo de esfuerzo aplicado entre su consecuente deformación. Las sustancias rígidas e inflexibles tienen módulos grandes, las suaves y flexibles tienen módulos más pequeños.

El módulo de elasticidad es función de la velocidad con que se apliquen el esfuerzo y la temperatura.

Las deformaciones que tiene un material se clasifican en: elasticidad ordinaria, alta elasticidad y de flujo viscoso. El primer tipo de deformación es instantáneo, los otros requieren tiempo, esto provoca que materiales muy rígidos y quebradizos sean flexibles y tengan módulos pequeños cuando se aplican esfuerzos lentamente.

El módulo de elasticidad es inversamente proporcional a la temperatura y a la concentración de plastificante adicionado, con respecto a éste último, con concentraciones hasta de un 20% casi no varía, con adiciones de 20 a 30% se reduce en dos órdenes de magnitud, con adiciones mayores de plastificante la elasticidad aumenta en gran proporción.

Los módulos de elasticidad pueden ser determinados por pruebas A.S.T.M. en las que además se determina la resistencia a un cierto tipo de esfuerzo, como por ejemplo las ya mencionadas para tensión y flexión, o también por medio de ensayos diseñados especialmente para su determinación, como por ejemplo el mé-

todo A.S.T.M. D747-63, en el cual se determina la rigidez del material a la flexión por medio de un balancín para doblado. El ensayo se realiza colocando uno de los extremos libres del espécimen en una prensa de tornillo y el otro extremo sobre una platina, el material se dobla al girar la prensa alrededor de un punto. Con este ensayo se puede calcular la rigidez del material en  $\text{kg/cm}^2$ .

### 3.35 Dureza (36), (39)

Hasta ahora sólo se han discutido las propiedades mecánicas de los polímeros plastificados que involucran relación esfuerzo-deformación, que son a menudo propiedades básicas para el diseño. En ocasiones la selección del material para un determinado uso puede estar basada en otro tipo de propiedades como por ejemplo dureza, abrasión, desgaste, durabilidad, maleabilidad, resistencia al calor y coeficiente de dilatación térmica. De estas propiedades la determinación de la dureza ocupa un lugar preferencial debido a la rapidez, sencillez y bajo costo de los ensayos.

Por dureza se entiende las diversas características de la resistencia que ofrece un material a la deformación local concentrada en un volumen reducido, en su superficie exterior o en la superficie del corte.

La dureza es inversamente proporcional a la concentración de plastificante agregado a una resina, esto se debe a que al disminuir las fuerzas de Van der Waals entre las moléculas del polímero por la presencia de las del plastificante, disminuye la resistencia del material a soportar la deformación ejercida en un cierto volumen.

Existen muchos métodos de determinación de dureza, que difieren entre sí por la forma del cuerpo que penetra y el método de penetración. Los valores que arrojan estas pruebas se llaman números de dureza y son diferentes para cada prueba.

Los métodos de determinación de dureza más usadas son el Rockwell, Shore, Brinell y Vickers, en el método Rockwell la dureza se determina por medio de la penetración estática de un cono, una pirámide o una esfera de diamante, en la Brinell se usa una esfera de acero, en el Shore del rebote de un martillo que se deja caer, en la Vickers una pirámide invertida de cuatro caras que forman un ángulo de  $136^\circ$ .

Los métodos A.S.T.M. de determinación de dureza Rockwell y Shore, son el D 785-62 y D 1706-61 respectivamente. En el primer método la punta del cono

o de la esfera se presionan en el material con cargas consecutivas (una preliminar  $P_0 = 10 \text{ kg}_f$  y otra general  $P_g$  formada por la preliminar y la principal). Durante la acción de la preliminar la punta penetra hasta  $h_0$ , al añadir la carga principal la profundidad aumenta, al retirar la carga la altura disminuye hasta  $h_1$ . La profundidad de la impronta obtenida es  $h = h_1 - h_0$  y es este valor el que caracteriza a la dureza Rockwell. Conforme el valor del número obtenido sea mayor, menor la dureza.

En el método Shore se utiliza un martillo cilíndrico con la punta de diamante un poco redondeada, el cual se deja caer de una altura estandar, el número de dureza Shore es equivalente a la altura de rebote del martillo.

En el método Vickers, la determinación de la dureza, se hace con una pirámide cuadrada que se presiona contra el material, el número de dureza se toma como el cociente de la carga (P) en  $\text{kg}_f$  y el área de la impronta (A) en  $\text{mm}^2$ .

En la determinación Brinell de dureza, se presiona contra la probeta una esfera de acero templado, la cual se mantiene algún tiempo bajo la carga P, como resultado de lo cual queda la impronta sobre la superficie. El cociente de la carga (P) en  $\text{kg}_f$  y el área de la impronta (A) en  $\text{mm}^2$ , es la dureza Brinell. El área de la impronta se puede calcular con la siguiente fórmula :

$$A = (\pi/2)D(D - \sqrt{D^2 - d^2})$$

Donde:

D= diámetro de la esfera

d= diámetro de la impronta.

De esta manera, el número de dureza Brinell es función de la impronta d que depende del valor de la carga P y del diámetro D de la bola.

Todos estos métodos presentan simultáneamente ventajas y desventajas por ejemplo:

a) El método de dureza Brinell, permite calcular el valor aproximado de la resistencia de algunos aceros, porque para esto existen relaciones simples, por ejemplo: para el acero cromoníquel  $\sigma_p = 0.34 H_B$

Sin embargo en la determinación de la dureza Brinell, no se pueden ensayar probetas con dureza parecida a la de la esfera, ya que ésta sufre deformaciones de consideración que alteran los resultados obtenidos en el ensayo. Una segunda desventaja, es que el ensayo consume mucho tiempo. Otra desventaja es que cuando se determinan las durezas máximas, si se utilizan esferas de acero corrientes, es imposible determinar la dureza de una capa superficial especialmente tratada, ya que la bola penetra a través de esta capa a la parte interior más blanda.

b) La prueba de dureza Rockwell, tiene la ventaja de la automatización de las operaciones del ensayo, lo que da una gran velocidad en los ensayos, otra ventaja es que el número de dureza se obtiene directamente en la escala del instrumento, además con éste método se puede determinar la dureza de materiales bastante duros.

c) La dureza Vickers, produce improntas tan bien perfiladas, que son fáciles de medir, además la forma de dichas improntas es geométricamente semejante, por lo cual la dureza para un mismo material es constante. Otra ventaja es que la dureza Vickers coincide exactamente con la Brinell para materiales de dureza media. Este método es aplicable con igual éxito a materiales blandos y duros y sobre todo, para los ensayos de las probetas delgadas y capas superficiales.

d) El método Shore sólo permite comparar la dureza de materiales con módulos de elasticidad iguales o muy semejantes, como ventaja permite determinar además de la dureza del material, sus propiedades elásticas.

### 3.36 DETERMINACION DEL COMPORTAMIENTO DE UN PLASTIFICANTE EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Una de las características más importantes de la eficiencia de una composición plástica, es la dependencia marcada de sus propiedades con la temperatura. Debido a que la mayoría de los artículos de plástico, están sometidos en su uso diario a variaciones de temperatura, se busca su eficiencia en un extenso intervalo de temperaturas, el plastificante que proporciona esta cualidad es el que se comporta uniformemente en un amplio intervalo de temperaturas.

Los cambios más drásticos en propiedades ocurren en un intervalo muy pequeño de temperaturas, conocido como transición vítrea ( $t_g$ ). Generalmente la mayoría de los polímeros abajo de su  $t_g$ , son rígidos, duros y quebradizos, volviéndose suaves y flexibles arriba de dicha temperatura. Cuando se agrega un plastificante a un polímero, disminuye la temperatura de transición vítrea, por lo que aumenta el intervalo de temperaturas en el que el polímero es útil. El plastificante más eficiente, es el que más disminuye la  $t_g$ , dicha disminución es función lineal de la fracción de volumen de los dos componentes.

La temperatura de transición vítrea, puede ser determinada por medio de técnicas experimentales en las que se mida la variación de cualquier propiedad que dependa de la  $t_g$ , como por ejemplo: índice de refracción, capacidad calorífica, coeficiente de expansión térmica, módulo elástico. De hecho hasta pruebas como la dureza pueden ayudar a detectar dichas transiciones.

Una manera adecuada de determinar la temperatura de transición vítrea, así como las temperaturas de otras transiciones, es usando alguna de las técnicas del análisis térmico, como calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA) o análisis termomecánico (TMA). Si se desea determinar el cambio de entalpía asociado a una determinada transición, o el valor de la capacidad calorífica de la sustancia en función de la temperatura, se puede realizar un DSC o un DTA, de éstas dos técnicas, la primera es más exacta. Si lo que se quiere determinar es la variación de alguna propiedad mecánica en función de la temperatura realizar un TMA es lo más indicado.

Las pruebas más útiles para caracterizar el comportamiento mecánico de un plástico en función de la temperatura, son las pruebas mecánico-dinámicas, ya que además de determinar las transiciones vítreas y otro tipo de transiciones, pueden ser usadas para analizar la estructura y morfología de un polímero y para estimar el intervalo de temperatura en el que ésta es útil.

Estas pruebas miden la respuesta del material a esfuerzos periódicos o alternados, como son pruebas no destructivas, pueden ser repetidas a otras temperaturas hasta obtener un espectro completo.

Uno de los instrumentos más versátiles utilizados en dichas pruebas es el péndulo de torsión, con el cual se determina la variación del módulo de torsión con la temperatura según el método A.S.T.M. D 2236-64T

A pesar de la utilidad que presenta determinar las propiedades mecánicas en función de la temperatura, estas técnicas presentan la gran desventaja de ser largas y costosas, por lo que se han desarrollado pruebas más simples pero arbitrarias, cuyo significado depende de todo el intervalo de respuestas que dé el plástico en función de la temperatura, dentro de estas pruebas cabe mencionar, la de la determinación de la temperatura de deflexión bajo una carga y la de la temperatura o punto de fragilidad.

La primera prueba se realiza según el método D 648-56 de la A.S.T.M. en el cual se aplica una carga a una barra, la cual se coloca inicialmente en un baño de aceite a temperatura ambiente, el aceite se va calentando a una velocidad de 2 °C/min, hasta que la barra sufra cierta deflexión.

El punto de fragilidad se determina según la norma A.S.T.M. D 746-64T, en este ensayo se golpea un extremo de una pequeña barra rectangular, con un martillo que cae con una velocidad específica, la prueba se va repitiendo a temperaturas menores hasta encontrar la temperatura en la cual el 50% de los especímenes se rompan, a esta temperatura se le conoce como temperatura o punto de

fragilidad. Los plastificantes que exhiben un buen comportamiento a temperaturas bajas, se dice que tienen buena eficiencia a baja temperatura. La eficiencia a bajas temperaturas, es variable de unos plastificantes a otros. Por lo general los plastificantes de estructura lineal y de pequeño gradiente viscosidad-temperatura, tienen mejores cualidades y dan excelentes resultados en el uso a temperaturas bajas, aunque algunas sustancias de estructura no lineal dan buenos resultados. Las moléculas compactas, especialmente las que tienen sustituyentes cíclicos, son deficientes a temperaturas bajas.

#### 4.0 FUNDAMENTO DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS

En este capítulo se hace una breve revisión sobre las técnicas de caracterización usadas en este trabajo para el PMMA modificado con ciclopentadieno y dicitlopentadieno, así como la aplicación de cada una de estas técnicas en el área de polímeros.

Las técnicas usadas fueron: espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, análisis térmico ( calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría), pruebas mecánicas ( dureza, resistencia a la tensión y resistencia a la flexión ).

##### 4.1 Espectroscopía de infrarrojo (40), (48), (49).

Los espectros de absorción y emisión, se originan cuando las moléculas tienen transiciones energéticas entre dos estados cuantizados correspondientes a dos estados diferentes de energía interna, esta diferencia de energía se encuentra relacionada a la frecuencia de radiación emitida o absorbida, según la siguiente relación  $\Delta E = h\nu$ , donde  $\Delta E$  es el cambio de energía interna,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de radiación incidente. La frecuencia de radiación en longitud de onda es 1-50  $\mu\text{m}$  (10000  $\text{cm}^{-1}$  - 200  $\text{cm}^{-1}$ ). Estas longitudes de onda están asociadas con la vibración y rotación de las moléculas. La zona del infrarrojo es muy útil para la identificación de una sustancia, ya que hay modos vibracionales que tienen que ver con el movimiento de pequeños grupos de átomos que dan lugar a bandas de absorción a frecuencias características para estos grupos y el tipo de movimientos que tienen.

El espectro de infrarrojo de un polímero, es con frecuencia sorprendentemente simple tomando en cuenta el número tan grande de átomos involucrados, esta simplicidad se debe a las siguientes razones: a) Muchos de los modos normales de vibración tienen casi la misma frecuencia, por lo que aparecen en el espectro como una sola banda de absorción. b) Debido a las reglas de selección tan estrictas, muchas vibraciones no causan absorción.

Tales reglas de selección para espectros de vibración de polímeros se basan en dos suposiciones (41): 1) Que el polímero es infinitamente largo 2) Que las moléculas del polímero tienen arreglo regular en una estructura cristalina 3) Considerar las interacciones intermoleculares nulas. Cualquier error introducido por estas suposiciones es fácilmente identificable.

No es posible dar reglas de selección para polímeros amorfos, de be esperarse que sus espectros tengan más bandas de absorción y más difusas que las predichas para los polímeros con estructura cristalina, debido a un número extra de isómeros ausentes en la forma cristalina y por interacciones extras en tre, las moléculas del amorfo, sin embargo los espectros de dichos polímeros resultan ser muy parecidos a los del polímero en estado cristalino.

Para hacer la asignación de las frecuencias fundamentales en un espectro de absorción hay una serie de métodos:

a) Análisis aproximado de coordenadas normales.

1) Los modos normales de un sólo grupo característico en la molécula del polímero, pueden ser determinados por analogía con los de una molécula pequeña similar.

2) La estructura actual del polímero puede aproximarse a la de un modelo mas simple, por lo que las frecuencias asumidas para dicho modelo son fuertemente sugestivas para la interpretación del espectro del polímero.

3) Es posible calcular las frecuencias de vibración del esqueleto siempre que este se encuentre extendido.

b) Se pueden asignar muchas frecuencias a ciertos grupos químicos presentes en el polímero, gracias al análisis tan completo que ya se ha hecho de las frecuencias a las que absorben los grupos químicos en la bibliografía.

c) La sustitución de isótopos es muy útil en la identificación de frecuencias hidrogénicas puras y cuando existen interacciones hidrogénicas y del esqueleto.

d) En casos donde ciertos grupos produzcan puentes de hidrógeno, los desplazamientos en las frecuencias debidas a dichos puentes pueden usarse para confirmar la existencia de tales grupos.

e) La sustitución de un átomo o grupo de átomos en un polímero por otro diferente, es muy útil para identificar frecuencias de grupos.

En el aspecto experimental, uno de los problemas mas graves con los que uno se tropieza al trabajar con polímeros, es el de presentar una muestra lo suficientemente delgada, ya que en general los polímeros absorben intensamente en la región del infrarrojo. Entre los métodos más usados para preparar las muestras, se tiene el de moldeo por compresión, el de disolución del polímero en un disolvente que no absorva o lo haga débilmente en la región donde absorva el polímero, otro método consiste en preparar películas delgadas, ya

por evaporación del disolvente o por medio de cortes microscópicos, y un último método que consiste en presentarlo en pastilla.

#### 4.2 Resonancia magnética nuclear (40) , (48) .

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR), es una herramienta poderosa para determinar la estructura de moléculas orgánicas. Esta técnica utiliza la propiedad del spin (momento angular y su momento magnético asociado) poseído por un núcleo cuyo número atómico y / o masa atómica sean impares, como por ejemplo los isótopos de hidrógeno,  $C^{13}$ ,  $O^{17}$ ,  $P^{19}$ . Cuando se aplica un campo magnético intenso al material que contenga tales núcleos, éstos asumirán  $2I+1$  orientaciones relativas al campo aplicado, las cuales corresponden a un estado de energía para el núcleo, las transiciones entre estos estados conducen a la absorción o emisión de energía, que se observa como una línea o pico de resonancia.

La posición de las líneas en la escala de frecuencias o de campo magnético, depende de los campos locales, que a su vez son el resultado de la naturaleza y ubicación de los grupos atómicos vecinos a los protones. Como no hay una unidad de escala ni un cero de referencia en el cual basar dichos cambios, se utilizan las siguientes convenciones: a) El tamaño de la unidad de escala es de una parte por millón del cambio relativo en intensidad de campo b) Como cero de referencia se utiliza la señal de resonancia del tetrametilsilano c) Hay dos escalas para medir el desplazamiento químico relativos a la referencia, la escala  $\delta$ , donde la referencia aparece en cero y la escala  $\tau$ , donde la referencia aparece en diez.

Como en general los espectros de resonancia magnética nuclear son muy complejos, se han implementado varias modificaciones experimentales, una es la de usar campos magnéticos mas intensos, en el intervalo de 60,000 a 80,000 G, lo que aumenta la resolución del espectro, otro desarrollo es la resonancia doble, la cual produce por medio de un segundo campo de radiofrecuencia el desacoplamiento y colapsamiento de multipletes a señales más simples, otro método consiste en deuterar parte de la molécula a analizar, lo que simplifica los espectros ya que se eliminan ciertas resonancias protonicas.

En polímeros la mayor aplicación de RMN es para estudiar el movimiento molecular en polímeros sólidos (RMN de baja resolución) y en el estudio de configuraciones de la cadena y microestructuras (RMN de alta resolución)

Como es difícil formular reglas generales para relacionar el espectro de RMN con la configuración y conformación de la macromolécula en solución, existen diferentes métodos que se usan para interpretarlos, el procedimiento más

simple, consiste en hacer comparaciones del espectro obtenido para una muestra determinada, con la de polímeros de estereoregularidad ya conocida o de mezclas de ellos y también de espectros de compuestos modelo (dímeros, trímeros y oligómeros), si esto no es posible se tendrá que hacer un análisis cuidadoso del espectro, aprovechando al máximo la información que este proporciona, además resulta conveniente utilizar todos los datos sobre el polímero investigado que otras técnicas proporcionen.

#### 4.3 Análisis térmico (42) .

Una de las técnicas de análisis de polímeros que mas se ha expandido en los últimos años es el análisis térmico, desde la introducción de instrumentación moderna en 1962 por las compañías Du Pont y Perkin Elmer su popularidad se ha incrementado tremendamente, lo que se debe a la gran diversidad de técnicas de análisis térmico existentes y al alcance que tiene cada una de ellas.

Se define como análisis térmico, al conjunto de técnicas en las cuales una propiedad física de una sustancia es medida en función de la temperatura, mientras es sujeta a un programa controlado de calentamiento.

Las técnicas englobadas bajo el término de Análisis Térmico se clasifican en el siguiente cuadro \*

| PROPIEDAD MEDIDA          | NOMBRE DE LA TECNICA                        | ABREVIACION |
|---------------------------|---------------------------------------------|-------------|
| Masa                      | Termogravimetría                            | TG          |
|                           | Determinación isobórica del cambio de masa. | —           |
|                           | Detección de gases emitidos                 | EGD         |
|                           | Análisis térmico de emanaciones             | EGA         |
|                           | Análisis de termopartículas                 | —           |
| Temperatura               | Determinación de curvas de calentamiento    | —           |
|                           | Análisis térmico diferencial                | DTA         |
| Entalpia                  | Calorimetría diferencial de barrido         | DSC         |
| Dimensiones               | Termodilatometría                           | —           |
| Características mecánicas | Análisis termomecánico                      | TMA         |
|                           | Termomecanometría dinámica                  | —           |

|                            |                    |
|----------------------------|--------------------|
| Características acústicas  | Termosonimetría    |
|                            | Termoacústimetría  |
| Características ópticas    | Termoptometría     |
| Características eléctricas | Termoelectrometría |
| Características magnéticas | Termomagnetometría |

\*La nomenclatura y abreviaciones usadas, son las aprobadas durante la cuarta conferencia de la Confederación Internacional para análisis térmico (ICTA), celebrada en Hungría (1974).

Todas estas técnicas se pueden definir de la siguiente forma:

.....(1) es una técnica en la cual .....(2) de una sustancia y / o sus productos de reacción, es (son) medido(s) en función de la temperatura, mientras que la sustancia está sujeta a un programa de temperatura controlada.

(1) Nombre de la técnica.

(2) Nombre de la propiedad medida

De las técnicas citadas en la tabla anterior las más usadas en polímeros son: el análisis térmico diferencial (DTA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la termogravimetría (TGA) y el análisis termomecánico (TMA).

A continuación se da una breve explicación de lo que trata cada técnica.

El análisis térmico diferencial, es una técnica en la cual se mide la diferencia de temperaturas entre una sustancia y un material de preferencia i nerte, dicha diferencia se mide en función de la temperatura, mientras que éstos son sujetos a un programa controlado de calentamiento.

El aparato usado se conoce como instrumento de DTA, y lo que registra se llama curva térmica diferencial o curva de DTA, la diferencia de temperaturas  $\Delta T$  que queda registrada en la ordenada, el tiempo (t) o la temperatura (T) en las abscisas, por convención cuando hay absorción de calor el pico que registra tal evento debe apuntar hacia abajo.

En el aparato de DTA (43) la referencia y la muestra son calentadas por la misma fuente, las temperaturas son medidas por sensores que se introducen dentro de la muestra y el material de referencia.

La magnitud del  $\Delta T$  en un tiempo dado, es proporcional a : 1) el

cambio de entalpía 2) capacidades caloríficas 3) resistencia térmica al flujo de calor (R).

Una gran sensibilidad, requiere valores grandes de R, pero desafortunadamente R es función de la naturaleza de la muestra, de su manera de empaque en la cápsula, del grado de contacto entre la cápsula y el portamuestras y de la temperatura; debido a esto no es fácil hacer una conversión del área del pico de la gráfica de  $\Delta T$  vs. T, en unidades energéticas, debido a que se deben conocer las capacidades caloríficas, la variación de R y por lo tanto la constante de calibración con la temperatura, por lo que consecuentemente se puede concluir que los sistemas de DTA no son muy convenientes para mediciones calorimétricas.

La calorimetría diferencial de barrido (42) es una técnica en la cual la diferencia de energía entre una muestra y la referencia se miden como función de la temperatura, mientras que éstas son sujetas a un programa controlado de calentamiento.

El aparato usado con tal propósito se conoce como calorímetro diferencial de barrido, en éste (43) tanto la muestra como la referencia son calentadas individualmente, lo que hace posible el uso del principio de balance nulo, con este fin el sistema se encuentra dividido en dos circuitos, uno de ellos controla la temperatura promedio, de modo que pueda variarse con una velocidad predeterminada que es registrada; el otro circuito elimina cualquier diferencia de temperatura que se pueda producir entre la muestra y la referencia, registrándose en ese momento una señal que es proporcional a dicha diferencia y que es igual al valor de  $dH/dt$  en kcal/seg.

Esta técnica tiene una serie de ventajas de diseño con respecto al DTA, por ejemplo la masa térmica del soporte para la muestra y la referencia es mínima, las resistencias térmicas están reducidas lo más posible, además posee un circuito de alta ganancia que permite la rápida respuesta del sistema, por esto la suposición de que la muestra y la referencia están siempre a la misma temperatura es válida. Como la respuesta del sistema depende de la resistencia térmica entre los alrededores y los soportes de la muestra y la referencia, no se va a ver afectada al cambiar la muestra. Todas estas ventajas permiten que la DSC sea una técnica conveniente para hacer mediciones calorimétricas.

La termogravimetría (42) es una técnica en la cual, la masa o peso de una sustancia se mide en función de la temperatura, mientras que ésta es sujeta a un programa controlado de calentamiento.

Lo que registra se conoce como curva termogravimétrica o curva de TG. El aparato usado es la termobalanza, siendo sus componentes esenciales (44) a) balanza b) horno con su mecanismo de control c) cámara de reacción y d) registrador. Hay varios sistemas de balanza que se han usado, pero pueden reducirse básicamente en dos tipos: balanza de punto nulo y balanza de deflexión.

La TG es una técnica esencialmente cuantitativa, ya que registra exactamente cambios en peso de la muestra, presentando las siguientes ventajas a) Se puede usar para determinar la cinética de una reacción en todo el intervalo de temperaturas b) En dichas determinaciones se ahorra mucho tiempo ya que se necesita hacer una sola determinación por muestra, mientras que en estudios isotérmicos se tienen que hacer muchas determinaciones por muestra.

El análisis termomecánico (TMA), es una técnica en la cual la de formación de la sustancia se mide bajo la acción de una carga no oscilatoria co mo función de la temperatura, mientras que ésta es sujeta a un programa controlado de calentamiento.

Usos del análisis térmico en Polímeros (45).

Por medio de las técnicas del análisis térmico, es posible obtener una gran cantidad de información valiosa para polímeros, como por ejemplo se pueden conocer las temperaturas de transición vítrea, fusión, los cambios de entalpía asociados con diferentes eventos químicos, resistencia a la oxidación, estabilidad térmica, efectos causados en las propiedades térmicas del polímero por adición de un modificador (plastificante, antioxidante, etc.), determinación de cinéticas de reacción etc.

#### 4.4 Propiedades mecánicas.

El uso y producción de algunos materiales, puede depender de sus propiedades mecánicas, tales como resistencia, dureza y ductilidad. Es posible obtener valores numéricos que describan estas propiedades mediante el uso de pruebas patrón de tracción, dureza, impacto, fluidez y fatiga.

Es importante conocer algunas de ellas y saber interpretar la in formación que proporcionan. La realización de las pruebas mecánicas no sólo pe rmite conocer la magnitud del valor que tenga una determinada propiedad de un ma terial, sino que en caso de adicionarla alguna sustancia, someterlo a un cierto tratamiento físico o químico u obtenerlo por un nuevo proceso, nos revela có mo, cuánto y porqué se han modificado los valores con respecto a los originales.

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la síntesis y la caracterización del PMMA modificado con ciclopentadieno o dicitopentadieno en concentraciones de 0.1% y 1.0%.

Con respecto a las técnicas de caracterización usadas se da la siguiente información: aparato usado, material analizado, presentación de las muestras, condiciones en las que se realizó la caracterización y la técnica usada. En el capítulo siguiente se hace la discusión de los resultados obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización realizadas.

### 5.1 Síntesis

#### 5.11 Reactivos

| Nombre del reactivo  | Grado de pureza | Distribuidor              |
|----------------------|-----------------|---------------------------|
| Monómero de MMA      | Industrial      | Rohm and Haas             |
| Dicitopentadieno     | Industrial      | Esso Mexicana             |
| Peróxido de benzóilo | Q.P.            | Eastman Organic Chemicals |

#### 5.12 Purificación

##### Monómero de MMA

Se destiló el monómero de MMA, con el fin de eliminar el inhibidor y otras posibles impurezas ( Temperatura de ebullición= 100-101°C. a 760 mm de Hg)

##### Ciclopentadieno y Dicitopentadieno

Como el ciclopentadieno es muy reactivo, no se le encuentra como tal, sino en su forma dimérica conocida como dicitopentadieno. Para obtenerlo fué necesario destilarlo a partir de éste último ( Temperatura de ebullición=41.5-42°C a presión de 586 mm de Hg).

Al volumen de ciclopentadieno destilado se le dividió en dos partes, una de ellas se almacenó en hielo seco para evitar su dimerización y la otra parte se puso a calentar a 100°C durante 8 h para reobtener dicitopentadieno de mayor grado de pureza.

#### 5.13 Preparación del PMMA modificado con ciclopentadieno y dicitopentadieno.

La caracterización mecánica de un material también puede ayudar a investigar la presencia de impurezas, fallas en el material o si este se ha degradado, etc.

La caracterización mecánica puede ser un arma muy poderosa, pues no solamente puede coadyuvar a otras técnicas de caracterización, sino hasta en ciertas circunstancias, puede llegar a suplir a aquellas que por las limitaciones impuestas durante la experimentación o no sean lo suficientemente precisas o no puedan realizarse

En este trabajo se caracterizó mecánicamente al polímero modificado con ciclopentadieno o dicitlopentadieno, por medio de tres tipos de propiedades mecánicas: dureza, resistencia a la flexión y resistencia a la tensión, propiedades de las que ya se habló en el capítulo 3, sección 3.3 por lo que remito al lector a dicha parte, donde además de discutir como y porqué varían estos parámetros al ser plastificado un polímero, se definen y se describen brevemente las pruebas patrón más comunmente usadas para determinarlas.

En un baño María mantenido a 60°C, se colocó un matraz Pyrex de 10 l de capacidad, el cual contenía 5 kg de monómero de MMA y 12.5 g de peróxido de benzilo como iniciador. Se tapó el matraz, y se le colocó un agitador mecánico y un refrigerante de agua. Se dejó que el material empezara a polimerizar hasta que adquirió el aspecto de una miel, momento en el cual se bajó la temperatura del sistema hasta 10°C, con el objeto de disminuir al máximo la velocidad de polimerización y proceder así a la adición del ciclopentadieno y diciticlopentadieno. Para esto el prepólimero contenido en el matraz se vertió en 5 vasos de precipitado de 1.8 l hasta tener 1 kg de material en cada uno, a dos de ellos se les agregó 1.0 y 10 g de ciclopentadieno, a otros de los dos vasos se les agregó 1.0 y 10 g de diciticlopentadieno, y al vaso restante no se le adicionó nada. Las mezclas se agitaron hasta quedar bien homogeneizadas, para después verterlas en cinco moldes de vidrio, fabricados y etiquetados previamente (ver sección 5.14), los cuales se taparon con corchón de PVC, forrado con papel de aluminio, para evitar al máximo cualquier pérdida del material. Dichos moldes se colocaron en un baño a 40°C hasta que el material que contenían se polimerizara completamente, después se metieron en un baño de agua a temperatura de ebullición por una hora, luego se sacaron y se dejaron enfriar hasta poder extraer las placas que habían quedado formadas en su interior. De estas placas se obtuvieron las maestras utilizadas para las diferentes caracterizaciones que se realizaron al PMMA modificado con ciclopentadieno y diciticlopentadieno.

#### 5.14 Fabricación de los moldes.

Se usaron 10 moldes de vidrio, dos por cada composición. Para construir cada molde fue necesario el siguiente material: dos placas de vidrio retemplado de 22x22 cm y 0.4 cm de espesor, dos tiras de vidrio de 22x1 cm y 0.5 cm de espesor, una tira de vidrio de 20x1.0 cm y 0.5 cm de espesor, y silicona como adhesivo y sellador.

Las placas de vidrio se retemplaron con el fin de mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas durante la experimentación. El retemplado se realizó usando un horno eléctrico dentro del cual se colocaron de canto las placas de vidrio, las cuales fueron llevadas lentamente hasta 500°C., temperatura a la que se mantuvieron durante una hora, después de la cual se desconectó el horno dejando que las placas de vidrio se enfriaran lentamente en su interior.

Ya retempladas las placas de vidrio se construyeron los moldes con el siguiente procedimiento:

En tres de los lados de una placa de vidrio ya retemplada, se pegan tiras de vidrio con silicón, luego sobre la cara opuesta de dichas tiras se puso más de esta sustancia, colocando encima de ellas otra placa de vidrio, sobre la cual se ejerció una presión ligera para propiciar una adhesión más uniforme. Cuando las dos placas habían quedado pegadas a las tiras de vidrio, se sellaron los tres bordes del molde resultante con más silicón y para que éste fraguara se metió dicho molde en un horno a 40°C, durante 24 h quedando así el molde listo para usarse.

## 5.2 Caracterización

Con el fin de determinar el comportamiento que tienen el ciclopentadieno y el diciticlopentadieno al ser agregados durante la polimerización del polimetacrilato de metilo, se caracterizó el material resultante por medio de espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, análisis térmico y pruebas mecánicas como la determinación de su dureza, resistencia a la tensión y resistencia a la flexión.

En esta sección se explicarán las razones por las cuales se escogió cada técnica de las anteriormente mencionadas para caracterizar al PMMA modificado con dichos dienos, así como una breve descripción del procedimiento seguido en cada caso.

### 5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo.

Esta técnica se usó para determinar si era posible detectar alguna diferencia entre los espectros del PMMA puro y del PMMA modificado con ciclopentadieno y diciticlopentadieno, de manera que pudiera ayudar a determinar como habían actuado estas sustancias al ser agregadas durante la polimerización del PMMA.

#### a) Aparato usado

Se utilizó el espectrofotómetro de infrarrojo de la Perkin Elmer, modelo 337.

#### b) Material analizado.

Se corrieron los espectros de: ciclopentadieno, diciticlopentadieno, PMMA puro y PMMA modificado con ciclopentadieno y diciticlopentadieno en distintas proporciones.

c) Presentación de las muestras (origen, purificación)

El ciclopentadieno se usó recién destilado.

Se utilizó dicitopentadieno dimerizado a partir de ciclopentadieno destilado.

Las muestras de PMMA y PMMA modificado con los dienos ya mencionados, se obtuvieron a partir de las placas preparadas de estos materiales (ver sección 5.14), de las cuales se cortaron secciones cuadradas de 3 cm de lado por medio de una sierra cinta. De dichas secciones se obtuvo un polvo fino mediante el uso de una lima, el polvo resultante se dividió en dos partes, una se disolvió en cloroformo para correr espectros en película y la otra parte se mezcló con KBr para espectros en pastilla.

d) Condiciones

Los espectros se corrieron en condiciones ambientales, utilizando como referencia aire, se usó la rendija normal. En los espectros en película la velocidad de barrido fué lenta en las frecuencias de 4000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  y rápida en las de 1350 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . En los espectros en pastilla se corrieron con velocidad lenta las frecuencias de 4000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  y con velocidad media las frecuencias de 1350 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

e) Técnica

Espectros corridos en película

El ciclopentadieno, el dicitopentadieno y las muestras de PMMA y PMMA modificado con ciclopentadieno o dicitopentadieno se corrieron en película. Para formar las películas de PMMA y PMMA modificado con dichos dienos, se disolvieron las muestras en cloroformo. Se vertieron unas gotas de cada solución sobre la superficie de un cristal de KBr, las cuales fueron dispersadas de tal modo que se pudiera formar una capa uniforme sobre el cristal, permitiendo en el caso de las soluciones con cloroformo, que este se evaporara lo más posible. Posteriormente se colocó el cristal con la película resultante en el aparato para correr el espectro.

Espectros corridos en pastilla

También se corrieron espectros del PMMA puro y del PMMA modificado en pastilla, para lo cual el polvo obtenido para cada muestra se mezcló homogeneamente con KBr, dicha mezcla se prensó a alta presión para formar discos transparentes que fueron colocados en el portamuestras especial para este tipo de presentación.

En el caso de cualquiera de las dos técnicas, antes de realizar el espectro, se calibró el aparato de manera que las bandas se observaran en sus respectivas frecuencias o longitudes de onda, para lo cual se utilizó una película de poliestireno

#### 5.22 Resonancia magnética nuclear.

Con el fin de observar si el ciclopentadieno y el dicitropentadieno que fueron agregados durante la polimerización del PMMA, se habían integrado a su molécula o solo habían quedado formando una mezcla física, se corrieron espectros de dichas muestras después de haber sido disueltas en benceno y precipitadas en metanol.

##### a) Aparato usado

Se utilizó el espectrofotómetro de resonancia magnética nuclear, marca Varian de 90 MHz.

##### b) Material analizado

Se corrieron los espectros de las siguientes sustancias: MMA, PMMA, ciclopentadieno, dicitropentadieno y las muestras de PMMA modificado con ciclopentadieno o dicitropentadieno en distintos porcentajes.

##### c) Presentación de las muestras (origen y purificación)

Se utilizó ciclopentadieno recién destilado, el cual fué disuelto en cloroformo deuterado para correr su espectro.

El dicitropentadieno usado, fué el dimerizado a partir del ciclopentadieno recién destilado, para correr su espectro fué disuelto en cloroformo deuterado,

Las muestras de PMMA y de PMMA modificado con ciclopentadieno o dicitropentadieno, fueron disueltas en benceno, luego precipitadas con metanol y filtradas en un buchner, el procedimiento se repitió dos veces por cada muestra, para después secar perfectamente todas las muestras, las cuales una vez listas fueron disueltas en cloroformo deuterado para correr su respectivo espectro.

##### d) Condiciones

Los espectros se corrieron en condiciones ambientales, con un tiempo de barrido de 5 min, el campo barrido fué de 10 ppm, se utilizó un filtro de 0.05 seg, se usó una amplitud de 55 para el MMA, PMMA, ciclopentadieno y dicitropentadieno, de 2000 para las muestras de PMMA modificadas con dicitropentadieno

al 1.0% y 1.0% y ciclopentadieno al 1 % y la de 4000 para el PMMA modificado con el ciclopentadieno al 0.1%, la radiofrecuencia fué de 0.05 mG para todas las muestras, exceptuando al PMMA modificado con ciclopentadieno al 1.0% y 0.1% en las cuales se usó las radiofrecuencias de 0.07 y 0.1 mG respectivamente. Se disolvió con 50 mg de cada muestra en 0.4 ml de CDCl<sub>3</sub>, empleándose TMS como referencia interna.

### 5.23 Análisis Térmico.

Se utilizó esta técnica, para investigar cualquier diferencia en el comportamiento y en la estabilidad térmica del PMMA modificado con ciclopentadieno o dicitlopentadieno con respecto al PMMA puro.

Se usó el aparato de análisis térmico de la Dupont, modelo 990, el cual está constituido por una consola básica, una base o soporte para celdas y de cuatro módulos diferentes que son: un calorímetro diferencial de barrido, un aparato de DTA, una termobalanza y un aparato de TMA.

La consola tiene dos funciones, controlar los diferentes módulos y registrar los resultados obtenidos en cada técnica.

La base o soporte para celdas, que se conecta a la consola básica, se usa para dar soporte a las celdas de DSC y DTA, ajustar la ganancia del amplificador de  $\Delta T$ , seleccionar la conexión electrónica de enfriamiento para el termopar usado así como la conexión del compensador de referencia, minimizar desviaciones de la línea base y la de permitir por medio de un selector que se opere el DSC o el DTA.

Con el fin de realizar la investigación mencionada se realizaron dos técnicas: la calorimetría diferencial de barrido y la termogravimetría.

A continuación se hace una breve descripción de cada una de estas técnicas usadas.

#### 5.231 Calorimetría diferencial de barrido.

La DSC se realizó para determinar la variación en las temperaturas de transición ( temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión ) del PMMA modificado con el ciclopentadieno o el dicitlopentadieno con respecto al PMMA puro, ya que determinando la forma como se realiza dicha variación y con la información proporcionada por otras técnicas de caracterización, se puede inves

tigar como actúan estas sustancias adicionadas al PMMA durante su polimerización.

a) Descripción del aparato usado. (56) .

Se usó el calorímetro diferencial de barrido, con la celda que trabaja a presión ambiental. El calorímetro diferencial de barrido, tiene como medio de transferencia de calor a la muestra y a la vez como elemento del termopar un disco de constatan, las temperaturas de la muestra y de la referencia son registradas con termopares de cromel-constatan, conectados individualmente a las plataformas de la muestra y la referencia.

La diferencia de señales entre los dos termopares es alimentada al amplificador del soporte de celdas, de donde es mandada a las ordenadas del registrador. Esta señal es proporcional a  $dH/dt$ .

El calorímetro trabaja desde temperatura ambiental hasta 600°C, si se quiere alcanzar temperaturas inferiores a la ambiental, hasta un máximo de -180°C, debe contarse con un accesorio de enfriamiento.

Si se desea trabajar a presiones bajas, hasta de 0.01 torr, o altas hasta de 1000 psig, puede utilizarse una celda de acero inoxidable, especialmente diseñada para este fin.

b) Material analizado

Se realizó la DSC de las siguientes muestras, PMMA puro, PMMA modificado con ciclopentadieno o dicitoclopentadieno en porcentajes de 0.1% y 1.0%

c) Presentación de las muestras (origen, purificación)

Para esta técnica es un requisito indispensable, que la muestra tenga una presentación homogénea, para propiciar el mayor contacto posible con los dispositivos de calentamiento y detección, por lo que resultó conveniente presentar la muestra en polvo, el cual se obtuvo con una lima metálica a partir de secciones cuadradas de 3 cm, cortadas con sierra cinta de las placas ya preparadas (ver sección 5.14)

Para realizar la calorimetría, se pesó de 2 a 5 mg de polvo de cada muestra dentro de cápsulas de aluminio, que fueron selladas herméticamente con una encapsuladora especialmente diseñada para este fin.

## d) Condiciones

La DSC se realizó desde la temperatura ambiental hasta 500°C, la velocidad de calentamiento fué de 20°C/min, la base de tiempo de 2 min/pulg y el  $\Delta q_s$  (dH/dt) de 2 (mcal/seg)/pulg.

## e) Técnica

En el soporte para celdas, se colocó la celda de DSC en posición, luego se accionó el interruptor de soporte para que operara el DSC, se ajustaron los controles del programa de calentamiento y del panel de registro y se activaron los controles de admisión de  $N_2$  anhidro que se usó como gas de purga.

Las cápsulas de la muestra y referencia se colocaron sobre las plataformas salientes de la celda de DSC, la cual se cerró con una tapa de plata y una campana de vidrio, que quedó sellada con un anillo de acero.

Terminado todo esto, se presionó el botón de calentamiento para la iniciación de la corrida.

Al finalizar la corrida, se dejó enfriar la celda para retirar la muestra, evitándose de este modo contaminar la celda.

## 5.232 Termogravimetría

Esta técnica se realizó, para poder determinar cualquier alteración en las variaciones del peso en función de la temperatura, del PMMA puro y del modificado con ciclopentadieno o dicitlopentadieno.

## a) Aparato usado

Se utilizó una termobalanza, modelo 951 de la Dupont, módulo que se conecta directamente a la consola básica del analizador térmico. Debido al diseño horizontal de la termobalanza, puede ser acoplada a un espectrofotómetro de masas o a un cromatógrafo de gases.

La termobalanza consta de tres unidades básicas: horno, balanza y vitrina donde se encuentran alojados los controles y circuitos electrónicos de la termobalanza.

El horno de rápido calentamiento y enfriamiento, opera desde la temperatura ambiental hasta 1200°C.

La armadura de la balanza, está montada en soportes horizontales, tiene dos cubiertas de vidrio en cada extremo, alojando la cubierta más larga al control de la balanza. En la parte interna se encuentra el portamuestras, que es una charola de platino, la cual se suspende de una varilla de cuarzo.

b) Material analizado

Se realizó la termogravimetría del PMMA puro y del PMMA modificado con ciclopentadieno y dicitlopentadieno en porcentajes de 0.1% y 1%.

c) Presentación de las muestras

Las muestras se presentaron en polvo, el cual se obtuvo limando secciones cuadradas de 3 cm de lado cortadas con sierra cinta a partir de las placas preparadas anteriormente ( ver sección 5.14 )

d) Condiciones

Se pesó un promedio de 7 mg de cada muestra, se utilizó  $N_2$  anhidro como gas acarreador, en las abscisas se utilizó una escala de  $50^\circ C/in$ , la velocidad programada fué de  $20^\circ C/min$ , no hubo corrimiento, en las ordenadas se utilizó la escala de 1.0 mg/in y para medir la curva de la termogravimetría derivativa (DTG), es decir la derivada de la curva termogravimétrica con respecto al tiempo, se utilizó la escala de 0.2 (mg/min)/pulg que quedó registrada también en las ordenadas.

e) Técnica (56)

Primeramente se dejó calentar media hora la termobalanza, después se hicieron las calibraciones necesarias con los controles del registrador y se seleccionó el programa de calentamiento ( temperatura de inicio, temperatura límite, velocidad de calentamiento ), luego se activaron los controles del TGA ( desconexión del ventilador, ajuste del cero de la balanza, derivada del peso con respecto al tiempo ), se seleccionó la velocidad de flujo del gas de purga y se chequeó que la varilla de cuarzo estuviera en posición, colocando luego en su extremo libre la charola portamuestras. Se taró la varilla y la charola simultáneamente y se cerró la cámara de la balanza, que se deslizó al interior del horno, luego se quitó el tubo que alberga la balanza y con una microespátula se depositó aproximadamente

7 mg de la muestra en polvo sobre la charola, volviéndose a colocar el tubo en su sitio. Terminado todo este procedimiento, se estabilizó la temperatura, se encendió el ventilador del horno y se empezó el programa de calentamiento, colocando al mismo tiempo las dos plumillas para registrar la curva del TGA y del DTG.

#### 5.24 Caracterización mecánica.

Se realizó la caracterización mecánica con dos finalidades: 1) Determinar si se producía una variación en las propiedades mecánicas del PMMA modificado con respecto al PMMA puro 2) Una vez conocido el comportamiento mecánico del PMMA modificado con el ciclopentadieno o dicitlopentadieno, determinar como actúan éstos en el polímero.

Por su rapidez, facilidad de realización, grado de exactitud, calidad de la información obtenida, precisión del aparato para realizar la prueba y bajo costo, se realizaron los siguientes ensayos: dureza, resistencia a la tensión y resistencia a la flexión.

A continuación se da una breve explicación del procedimiento seguido en la realización de cada una de estas pruebas.

##### 5.241 Dureza

Además de que la determinación de este tipo de propiedad, puede ser importante para seleccionar un material, la información que su evaluación proporciona, ayuda a investigar cual es la modificación que provocan el ciclopentadieno o dicitlopentadieno al ser agregados en ciertos porcentajes al PMMA durante su polimerización.

##### a) Método de ensayo

Se realizó la determinación de dureza tipo Rockwell según la norma de la ASTM D 785-62, Procedimiento B. Se escogió este método de determinación de dureza, porque la realización del ensayo es rápido, las operaciones están automatizadas y porque se obtiene directamente de la carátula del instrumento el número de dureza del material ensayado.

##### b) Aparato usado

Se utilizó el durómetro Rockwell, marca Reicherter modelo Briro UVn.

La estructura del aparato, se funda en el método de penetración de un cono de diamante o una bola de acero de diámetro pequeño en la superficie del material al que se quiere determinar su dureza.

El instrumento consta de: una carátula donde se registra la dureza del material, un punzón, un cabezal que sostiene al punzón, una platina sobre la cual se coloca a la muestra, un tornillo vertical en cuya parte superior se encuentra la platina, y en su parte inferior se encuentra un volante que al girar sube o baja a la platina, un tornillo de ajuste fino, una palanca para cargar o descargar la muestra a ensayar y un compartimento de pesas.

c) Material ensayado.

Se determinó la dureza del PMMA puro y del PMMA modificado con ciclo-pentadieno o diciticlo-pentadieno en porcentajes de 1% y 0.1%.

d) Presentación de las probetas de ensaye (origen y purificación, corte)

Se cortaron las probetas a partir de las placas ya preparadas anteriormente (ver sección 5.14). Para realizar el corte, de antemano se cortó una probeta guía en aluminio con la forma y dimensiones requeridas en la norma.

Una vez lista la probeta guía, se colocó sobre la placa en tal posición que se permitiera el aprovechamiento máximo de la misma, con un lápiz de cera se delimitó el contorno de la probeta guía sobre la placa, silueta alrededor de la cual se cortó con una sierra cinta, quedando el espécimen todavía con algunas imperfecciones, las cuales fueron eliminadas posteriormente.

e) Condiciones

Los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones:

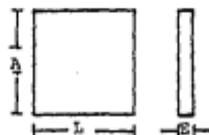
1. Prueba normalizada: Prueba de dureza Rockwell ASTM D 785-65, procedimiento B.
2. Condiciones de la superficie: Ya cortados los especímenes, se pulieron los bordes y la superficie con un rauter y una lija de agua.
3. Dirección del ensaye: Perpendicular al eje de vaciado
4. Escala Rockwell: R (carga mínima de 10 kg, carga máxima de 100 kg, diámetro de la punta 0.5 in)

## 5. Dimensiones promedio de los especímenes.

A (ancho): 25.4 mm

L (largo): 25.4 mm

E (espesor): 3.5 mm



6. N° de especímenes ensayados por cada composición: 30
7. Acondicionamiento: 40 h. a  $23 \pm 1$  °C y  $50 \pm 5$  % de humedad relativa.
8. Condiciones del ensaye:  $20 \pm 2$  °C y  $45 \pm 5$  % de humedad relativa.
9. Fecha de realización del ensaye: ciclopentadieno 0.1% (11-IX-79), ciclopentadieno 1.0% (10-IX-79), dicitlopentadieno 0.1% (11-IX-79), dicitlopentadieno 1.0% (11-IX-79), PMMA (13-IX-79)

## f) Procedimiento

Para realizar el ensaye de dureza, fué necesario de antemano a) haber seleccionado la prueba adecuada al material que se quiere probar, para poder colocar en el durómetro el punzón y las pesas requeridas y b) haber acondicionado las probetas por lo menos 40 h a  $23 \pm 1$  °C y  $50 \pm 5$  % de humedad relativa. Satisfechos estos dos puntos se realizó el ensaye de la siguiente forma: Se jaló la palanca del punzón hacia adelante para que actuara la carga inicial (10 kg), se colocó la probeta sobre la platina y por medio del volante y el tornillo vertical se subió hasta que su superficie tocara la bola de acero del punzón, momento en el cual se afianzó la probeta girando el volante de 60° a 90° de modo que en la carátula se leyera 100, luego se giró el tornillo de ajuste fino hasta tener una lectura de 130, momento en el cual se jaló la palanca hacia atrás para aplicar sobre la probeta la carga máxima (100 kg), para después regresarla a la posición anterior, momento en el cual se tomó la lectura en la carátula, valor que restado de 150, dió un número a de dureza Rockwell.

Se efectuaron 30 ensayes por cada composición, por lo que se utilizaron 3 probetas sobre las cuales se efectuaron 5 ensayes por cada cara.

## 5.242 Resistencia a la tensión

Se realizó este ensaye, por su alta reproducibilidad y exactitud en sus mediciones, lo que resultó muy adecuado para los fines perseguidos de determinación del cambio sufrido en ciertas propiedades mecánicas, así como de caracterización del PMMA modificado con el ciclopentadieno y el dicitlopentadieno.

- a) Método de ensaye  
Prueba ASTM D 638-76

- b) Aparato usado

Aparato universal de pruebas, marca Baldwin-Tate-Emerý. Este aparato consta de las siguientes partes:

1) Miembro fijo, miembro estacionario que sostiene a una de las dos mordazas a las que se afianza la probeta 2) Miembro móvil 3) Mordazas, las cuales sirven para fijar al espécimen entre los miembros fijo y móvil 4) Indicador de carga, el cual registra las cargas soportadas por el espécimen en la prueba.

- c) Material ensayado

Se determinó la resistencia a la tensión del PMMA puro y del modificado con ciclopentadieno o diciticlopentadieno en porcentajes de 1.0% y 0.1%.

- d) Presentación de las probetas para el ensaye ( origen, purificación, corte ).

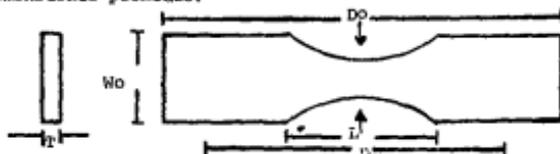
Las probetas se cortaron a partir de las placas ya probadas anteriormente ( ver sección 5.14 ). Primero fué necesario cortar una probeta guía con la forma y dimensiones pedidas en la norma ASTM, luego se colocó dicha probeta sobre la placa, delinándose su contorno con la ayuda de un lápiz de cera para cortar posteriormente su silueta con una sierra cinta. A la probeta resultante, se le eliminaron todas las imperfecciones que le quedaron durante el corte con un rauter, dándole un acabado final con una lija de agua, este paso es importante, ya que al eliminar dichas imperfecciones, se evitan concentraciones de esfuerzos indeseables que provoquen que la probeta falle indebidamente.

- e) Condiciones de realización del ensaye.

1. Prueba normalizada: Prueba ASTM D 638-76
2. Acondicionamiento: 40 h. a  $23 \pm 1$  °C y  $50 \pm 5$  % de humedad relativa.
3. Condiciones del ensaye:  $19 \pm 2$  °C y  $45 \pm 5$  % de humedad relativa.
4. Velocidad de separación entre las mordazas: 5 mm/min
5. Número de especímenes ensayados por composición: PMMA ( 8 especímenes ), ciclopentadieno 0.1% ( 12 especímenes ), ciclopentadieno 1.0% ( 10 especímenes ), diciticlopentadieno 0.1% ( 12 especímenes ), diciticlopentadieno 1.0% ( 10

especímenes ).

6. Método de preparación de especímenes: Se cortaron las probetas con una sierra cinta y se les dió un acabado con un rauter y una lija de agua.
7. Fecha de ensaye: (18-IX-79).
8. Dimensiones promedio:



W (ancho de la sección más estrecha): 9,5 mm

Wo (ancho total del espécimen): 24 mm

T (espesor del espécimen): 3,5 mm

L (longitud de la sección más estrecha): 85 mm

D (distancia entre las mordazas): 115 mm

Lo (longitud del espécimen): 143 mm

#### f) Procedimiento

Para realizar el ensaye fué necesario de antemano: a) Haber acondicionado las probetas por 40 h a  $23 \pm 1$  °C y a  $50 \pm 5$  % de humedad relativa. b) Haber escogido la velocidad de realización de la prueba, es decir la velocidad de separación de las mordazas.

Posteriormente se midió el ancho y el espesor de la sección más estrecha del espécimen, el cual luego se fijó entre las mordazas, éstas deben colocarse de modo que su extremo final quede por lo menos a 0,25 in de los hombros de la angostura del espécimen. Ya listo todo lo anterior se procedió a realizar la prueba

El módulo de elasticidad, se determinó de la gráfica esfuerzo-deformación obtenida en el registrador del aparato, tomando la pendiente de la curva en el punto donde el material tenía una deformación de 0,02 in, valor que se encuentra en el intervalo donde la relación esfuerzo-deformación es directamente proporcional.

La resistencia a la tensión, se determinó dividiendo la carga máxima resistida por la probeta entre el área de la sección más angosta del espécimen.

### 5.243 Resistencia a la tensión por flexión.

Se realizó el ensayo por flexión, para poder determinar alguna diferencia en el comportamiento bajo este tipo de esfuerzo entre el PMMA puro y el PMMA modificado con ciclopentadieno o dicitlopentadieno en porcentaje de 0.1% y 1.0%.

#### a) Método de ensayo

Se realizó la prueba ASTM D 790-71, método 1 ( barra apoyada en dos soportes, con aplicación central de la carga), procedimiento A ( para materiales que rompen con deflexiones relativamente pequeñas).

#### b) Aparato usado

Equipo Soiltest, con aproximación de lectura de 0.25 kg.

#### c) Material ensayado

Se determinó la resistencia a la flexión del PMMA puro y del PMMA modificado con ciclopentadieno o dicitlopentadieno en porcentajes de 1.0 y 0.1

#### d) Presentación de las probetas de ensayo (origen, purificación, corte)

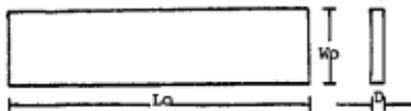
Se cortaron las probetas a partir de las placas ya preparadas anteriormente (ver sección 5.14). El corte se realizó, siguiendo la silueta de la probeta de aluminio, trazada con un lápiz de cera. Se quitaron las imperfecciones que quedaron en el corte con un rauter y una lija de agua.

#### e) Condiciones de realización del ensayo

Los ensayos se realizaron bajo las siguientes condiciones:

1. Prueba normalizada: Prueba ASTM D 790-71, método 1, procedimiento A.
2. Dirección de la carga aplicada: carga perpendicular al eje longitudinal de la probeta, aplicada en el centro, siendo el claro entre los dos apoyos de 88.8 mm, la carga se aplicó en el centro de la probeta (55.5 mm), y la distancia entre los apoyos y el extremo final de 11.1 mm

## 3. Dimensiones promedio de los especímenes



$W_0$  ( ancho): 9.6 mm

$L_0$  ( largo): 111 mm

$D$  (espesor): 3.6 mm

4.  $(L/D)$ : 25, donde  $L$ : claro entre los apoyos,  $D$ : espesor del espécimen.
5. Velocidad de movimiento del cabezal: 4.1 mm/min.
6. Radio de los soportes y del cuerpo de carga: 7.5 mm.
7. Acondicionamiento: 40 h a  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  y  $50 \pm 5\%$  de humedad relativa.
8. Fecha de ensaye: 17-IX-79.

## f) Procedimiento.

Antes de realizar las pruebas de flexión, se acondicionaron los especímenes 40 h a  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  y  $50 \pm 5\%$  de humedad relativa y se seleccionó la velocidad de movimiento del cabezal, posteriormente se colocó la probeta sobre los dos apoyos separados a una distancia equivalente a 16 veces el grueso de la placa, además con el fin de que ésta no se resbalase se dejó una parte de su superficie (equivalente a no menos del 10% de la separación entre los apoyos) fuera de ellos. Tanto el cuerpo usado para aplicar la carga, como el de los apoyos se escogieron con superficies cilíndricas, de cierto radio, para no dañar a la probeta y así evitar concentración de los esfuerzos en ciertos puntos. El ensaye consistió en aplicar una carga central a la probeta hasta provocar su ruptura. Al terminar cada ensaye se revisó la probeta, si esta había roto en más de dos partes o lejos de la parte media, se descartaba, ya que la fractura del material había ocurrido por causas ajenas a la flexión.

## 5.25 Determinación de la solubilidad del PMMA en ciclopentadieno y dicitlopentadieno.

## a) Material usado.

Dos tubos de ensaye con tapón, gradilla.

## b) Material analizado

PMMA en ciclopentadieno, PMMA en dicitlopentadieno

## c) Presentación de las muestras

Se utilizó PMMA en polvo, el cual se obtuvo limando una sección cuadrada de 3 cm de lado, cortada con una cierra cinta, a partir de una placa de PMMA ya preparada ( ver sección 5.14)

El ciclopentadieno se usó recién destilado.

El dicitlopentadieno usado, fué dimerizado a partir de ciclopentadieno ya destilado.

## d) Condiciones

La prueba se realizó en las siguientes condiciones:

1. Condiciones: ambientales
2. Período de observación: 72 h.

## e) Procedimiento

En dos tubos de ensaye con tapón, se vertieron 10 g de ciclopentadieno y 10 g de dicitlopentadieno respectivamente, luego se agregó 1 g de PMMA en polvo a cada tubo, los cuales después se taparon, para después observarlos durante 72 h.

## 6.0 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

A continuación se presentan, los resultados y conclusiones de cada una de las técnicas utilizadas para determinar la modificación que causan en las propiedades del polimetacrilato de metilo las adiciones hechas de ciclopentadieno y dicitopentadieno.

### 6.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Se presentan en esta sección una serie de tablas en donde se proporciona la siguiente información obtenida de los espectros de infrarrojo realizados a las muestras: frecuencia de absorción de las bandas, en  $\text{cm}^{-1}$ , su intensidad y el grupo funcional al que se debe dicha absorción ( Ver tablas adjuntas # 6.11 y #6.12)

### 6.1.1 CONCLUSIONES

Las ventajas que se observaron al correr los espectros del PMMA puro y del PMMA modificado con CPo DCP en película y en pastilla, fueron las siguientes:

- a) Los espectros corridos en película, tuvieron una mejor resolución que los corridos en pastilla.
- b) La película y la pastilla, son fáciles de preparar.

Las desventajas fueron:

- a) El cloroformo usado para producir la película, no logró evaporarse por completo, ya que es muy común que algunas moléculas de dicho disolvente queden ocultas en las del polímero, por lo que se produjeron interferencias en las zonas de absorción de algunos grupos funcionales del PMMA modificado con CP<sup>o</sup> DCP y la región donde absorbe el cloroformo (  $750 \text{ cm}^{-1}$  y  $670 \text{ cm}^{-1}$  )
- b) El KBr usado en la elaboración de las pastillas, se humedeció rápidamente, por lo que se presentaron una banda ancho<sup>a</sup> de  $3650$  a  $3225 \text{ cm}^{-1}$  y otra en  $1640 \text{ cm}^{-1}$  debido a la humedad presente.

En el análisis realizado a los espectros se observó lo siguiente:

- 1) El PMMA puro, el CP y el DCP tienen grupos funcionales que absorben prácticamente a las mismas frecuencias.
- 2) Los espectros del PMMA modificado con ciclopentadieno o dicitopentadieno son idénticos al de PMMA puro.

De lo anterior se pueden hacer las siguientes conclusiones:

1) Por las condiciones de síntesis del PMMA modificado con CP o DCP, lo que persiguió fué que las moléculas de estos dienos quedaran atrapadas simplemente entre las del PMMA.

2) Debido a que el CP y el DCP, fueron agregados en cantidades muy pequeñas y ya que sus grupos funcionales absorben prácticamente a las mismas frecuencias que los del PMMA, no fué posible detectar su presencia en el polímero por medio de infrarrojo, ya que las bandas de absorción de dichos dienos quedaron interferidas con las del PMMA, de la siguiente manera:

a) Las bandas de vibración del grupo  $\text{=CH-}$  a  $3040\text{ cm}^{-1}$  del CP y DCP, no se observaron debido a la interferencia con las bandas de vibración simétrica y asimétrica del  $\text{-CH}_3$  del PMMA en  $2990$  y  $2940\text{ cm}^{-1}$ ,

b) Las bandas de vibración  $\text{C=C}$  a  $1645\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$  del CP y DCP quedaron interferidas con la intensa banda de vibración del  $\text{-C-}$  del ester del PMMA en  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

c) Las bandas en  $1450$  y  $1430\text{ cm}^{-1}$ , debidas a la deformación simétrica del  $\text{CH}_2\text{-C=C}$  en el CP y a la deformación en el plano del CH del del DCP respectivamente, no se observaron por las interferencias producidas con la deformación simétrica y asimétrica del  $\text{-CH}_2\text{-}$  del PMMA.

d) Las bandas de deformación fuera del plano del CH del del CP y del DCP en  $800$  y  $680\text{ cm}^{-1}$ , no se observaron en las muestras corridas en película, por la interferencia con las bandas en  $750$  y  $670\text{ cm}^{-1}$  del cloroformo ocluido y en las muestras en pastilla por la interferencia con la banda p del  $\text{-CH}_2\text{-}$  en  $743\text{ cm}^{-1}$ .

Si el CP o el DCP hubieran reaccionado con el prepolímero del MMA vía radicales libres, o el CP hubiera reaccionado con monómero de MMA dando su aducto por Diels-Alder, reacciones muy poco probables por las condiciones mantenidas, tampoco la espectroscopía de infrarrojo hubiera sido de gran ayuda para poderlos detectar, ya que nuevamente los compuestos resultantes se encontrarían en proporciones reducidas y sus grupos funcionales absorberían a las mismas frecuencias que los del PMMA.

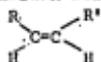


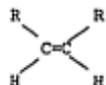
TABLA # 6.11

MUESTRAS PRESENTADAS EN PELICULA

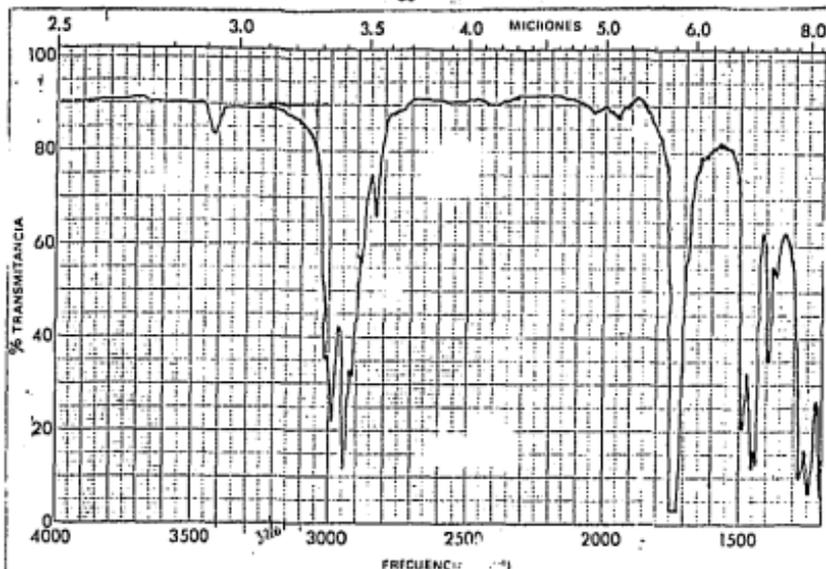
PMMA ( Curva # 1 )

CICLOPENTADIENO ( Curva # 2 )

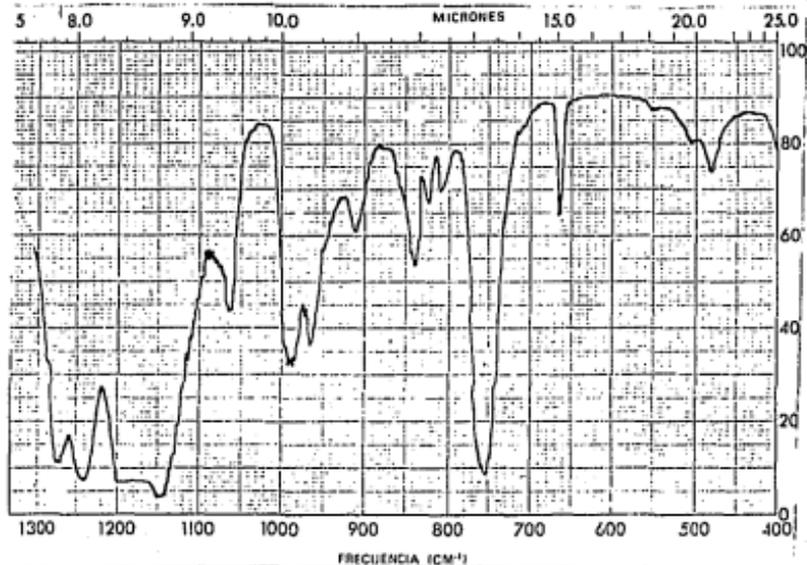
| PRECUENCIA<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | INTENSIDAD | GRUPO FUNCIONAL                                                                                                                                                                                                        | PRECUENCIA<br>( $\text{cm}^{-1}$ )                          | INTENSIDAD | GRUPO FUNCIONAL                                          |
|------------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------|
| 3410                               | baja       | sobretono del C=O (1740 $\text{cm}^{-1}$ )                                                                                                                                                                             | 3600-3200                                                   | moderada   | OH (contaminación con $\text{H}_2\text{O}$ )             |
| 2990                               | alta       | $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$                                                                                                                                                                                          | 3040                                                        | moderada   | $\nu$ de CH en =CH-                                      |
| 2940                               | alta       |                                                                                                                                                                                                                        | 2925                                                        | alta       | $\nu_{\text{as}} -\text{CH}_2-$                          |
| 2828                               | moderada   |                                                                                                                                                                                                                        | sobretono del $\delta \text{CH}_3$ (1430 $\text{cm}^{-1}$ ) | 2848       | moderada                                                 |
| 2830                               | baja       | $\nu_{\text{s}}$ en $\text{CH}_3\text{OR}$                                                                                                                                                                             | 1645                                                        | baja       | $\nu$ de C=C para dieno conjugado                        |
| 1740                               | alta       | $\nu_{\text{s}}$ de $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ en $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ | 1620                                                        | baja       | $\nu$ de C=C en un ciclo de 5 miembros                   |
| 1460                               | moderada   | $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ y $\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$                                                                                                                                                     | 1460                                                        | moderada   | $\delta_{\text{s}}$ de $-\text{CH}_2-$                   |
| 1430                               | moderada   |                                                                                                                                                                                                                        | 1450                                                        | moderada   | $\delta_{\text{s}}$ de $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$ |
| 1370                               | alta       | $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$                                                                                                                                                                                        | 910                                                         | moderada   | $\omega$ de $-\text{CH}_2-$                              |
| 1270-1240                          | alta       | $\nu \text{ C-O}$                                                                                                                                                                                                      | 760                                                         | moderada   | $\rho$ de $-\text{CH}_2-$                                |
| 1200-1150                          | alta       | $\nu_{\text{as}} \text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{C}$                                                                                                                                                             | 730                                                         | moderada   | $\delta$ fuera del plano del                             |
| 910                                | baja       | $\omega -\text{CH}_2$                                                                                                                                                                                                  | 708                                                         | baja       |                                                          |
| 750                                | alta       | $\text{CHCl}_3$ (disolvente)                                                                                                                                                                                           | 680                                                         | moderada   |                                                          |
| 663                                | moderada   |                                                                                                                                                                                                                        |                                                             |            |                                                          |



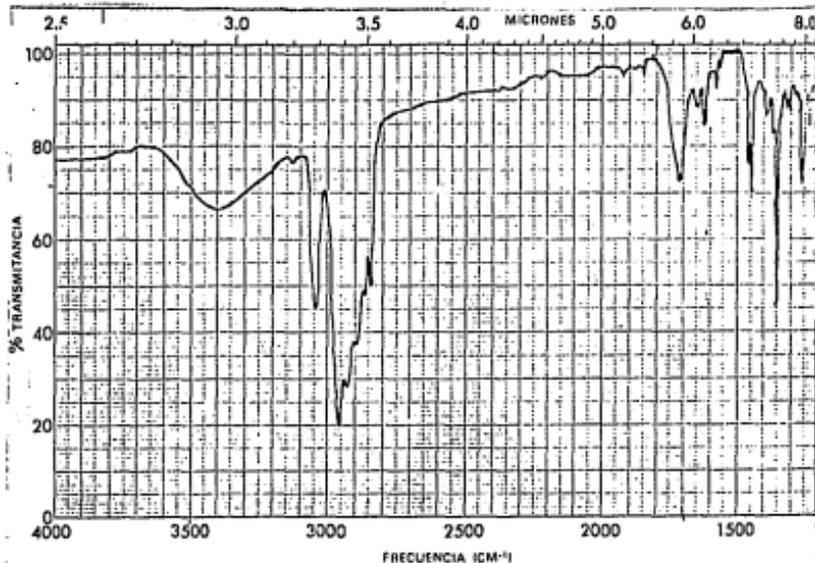
82



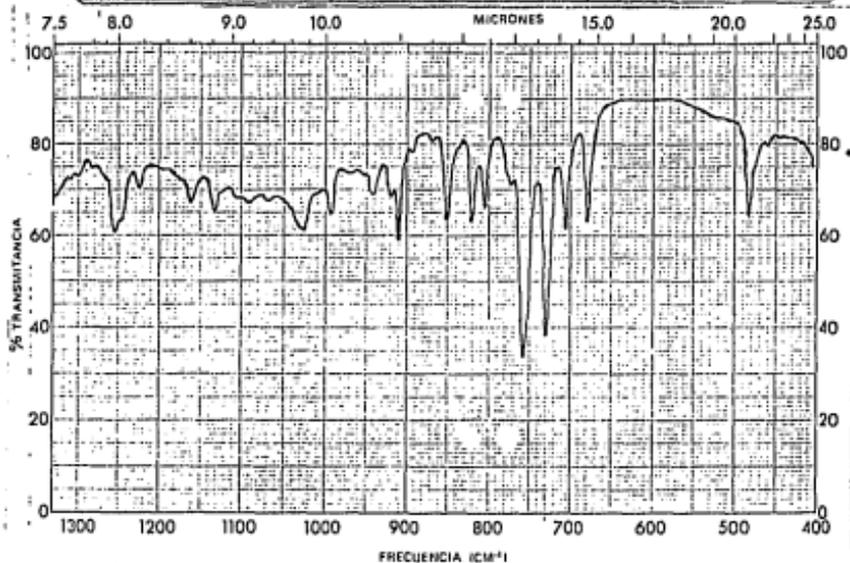
|                                                             |                                                                                                                |                                                                                    |                                                               |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| MATERIA <u>PMMA</u><br>ORIGEN <u>CHICL</u><br>OBSERVACIONES | CUBETA Nº <u>1</u><br>CONOC. <u>          </u><br>ESPESOR DE CELDA <u>          </u><br>REFERENCIA <u>aire</u> | VEL DE BARRIDO <u>lento</u><br>RESOLUCION <u>M</u><br>LONGITUDINAL <u>película</u> | IDENTIFICACION <u>          </u><br>TÉCNICA <u>          </u> |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|



|                                                             |                                                                                                                |                                                                                  |                                                               |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| MATERIA <u>PMMA</u><br>ORIGEN <u>CHICL</u><br>OBSERVACIONES | CUBETA Nº <u>1</u><br>CONOC. <u>          </u><br>ESPESOR DE CELDA <u>          </u><br>REFERENCIA <u>aire</u> | VEL DE BARRIDO <u>rap</u><br>RESOLUCION <u>M</u><br>LONGITUDINAL <u>película</u> | IDENTIFICACION <u>          </u><br>TÉCNICA <u>          </u> |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|



|               |                               |                             |                       |                |
|---------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------|
|               | NOMBRE <u>Ciclopentadieno</u> | COPIA Nº <u>2</u>           | VEL. DE BARRIDO _____ | DIVISIÓN _____ |
|               | ORIGEN _____                  | ESTADO DE ORIGEN _____      | MATERIAL <u>N</u>     | TÉCNICA _____  |
| CLIENTE _____ | REFERENCIA <u>aire</u>        | COMENTARIOS <u>película</u> |                       |                |

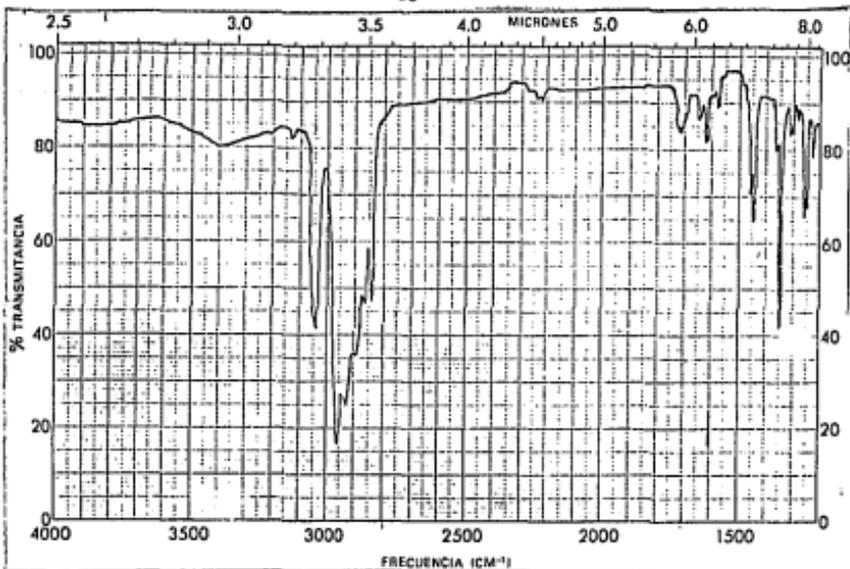


|               |                               |                             |                             |                |
|---------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|
|               | NOMBRE <u>Ciclopentadieno</u> | COPIA Nº <u>2</u>           | VEL. DE BARRIDO <u>rap.</u> | DIVISIÓN _____ |
|               | ORIGEN _____                  | ESTADO DE ORIGEN _____      | MATERIAL <u>N</u>           | TÉCNICA _____  |
| CLIENTE _____ | REFERENCIA <u>aire</u>        | COMENTARIOS <u>película</u> |                             |                |

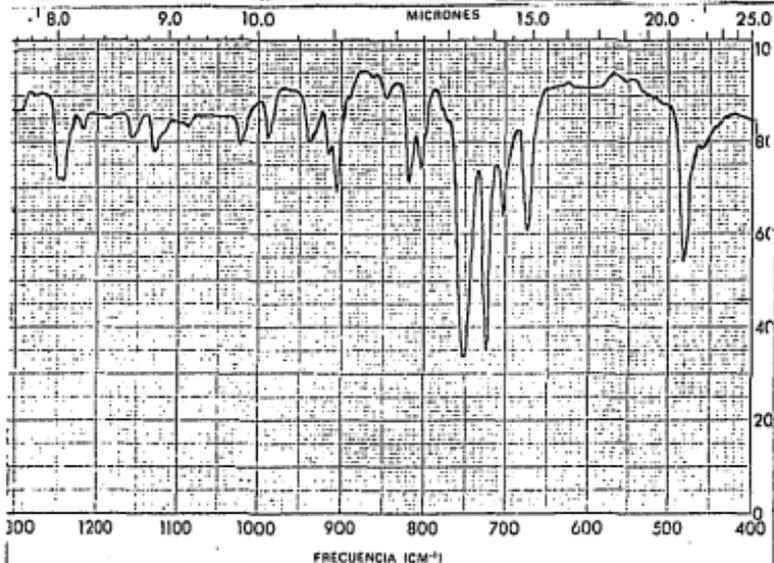
TABLA # 6.11  
(CONTINUACION)

DICICLOPENTADIENO ( Curva# 3)

| FRECUENCIA<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | INTENSIDAD | GRUPO FUNCIONAL                                                                   |
|------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 3040                               | moderada   | v de CH en =CH-                                                                   |
| 2925                               | alta       | v $\text{CH}_2$                                                                   |
| 2890                               | moderada   | v CH del -C-H                                                                     |
| 2840                               | moderada   | v -CH <sub>2</sub> -                                                              |
| 1640                               | baja       | v de C=C                                                                          |
| 1450                               | moderada   | $\delta$ de -CH <sub>2</sub> -                                                    |
| 1430                               | baja       | $\delta$ en el plano del CH<br>en                                                 |
|                                    |            |  |
| 1310                               | baja       | $\omega$ y $\tau$ -CH <sub>2</sub> -                                              |
| 915                                | baja       | $\omega$ de -CH <sub>2</sub> -                                                    |
| 755                                | alta       | $\rho$ de -CH <sub>2</sub> -                                                      |
| 725                                | alta       | $\delta$ fuera del plano                                                          |
| 705                                | baja       | del                                                                               |
| 675                                | moderada   |  |



|                                                                                                                   |                        |                                   |          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------|
|  NOMBRE <u>Dicyclopentadieno</u> | CUBETA Nº <u>3</u>     | VELOCIDAD DE BARRIDO <u>lento</u> | DIVISION |
| CONCENTRACION                                                                                                     | ESPESES DE CELDA       | RESOLUCION <u>N</u>               | PELICULA |
| ORIGEN                                                                                                            | REFERENCIA <u>aire</u> | COMENTARIOS <u>película</u>       |          |

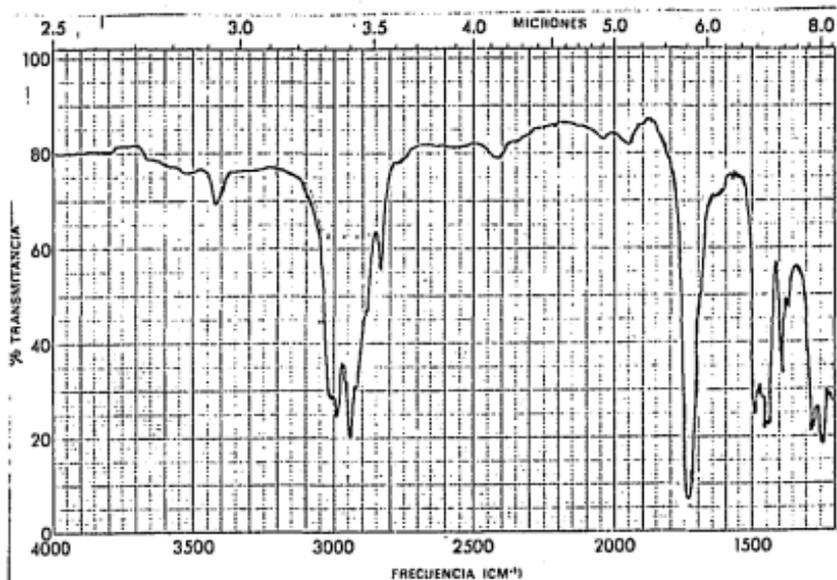


|                                                                                                                     |                        |                                 |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------|----------|
|  NOMBRE <u>Dicyclopentadieno</u> | CUBETA Nº <u>3</u>     | VELOCIDAD DE BARRIDO <u>rap</u> | DIVISION |
| CONCENTRACION                                                                                                       | ESPESES DE CELDA       | RESOLUCION <u>N</u>             | PELICULA |
| ORIGEN                                                                                                              | REFERENCIA <u>aire</u> | COMENTARIOS <u>película</u>     |          |

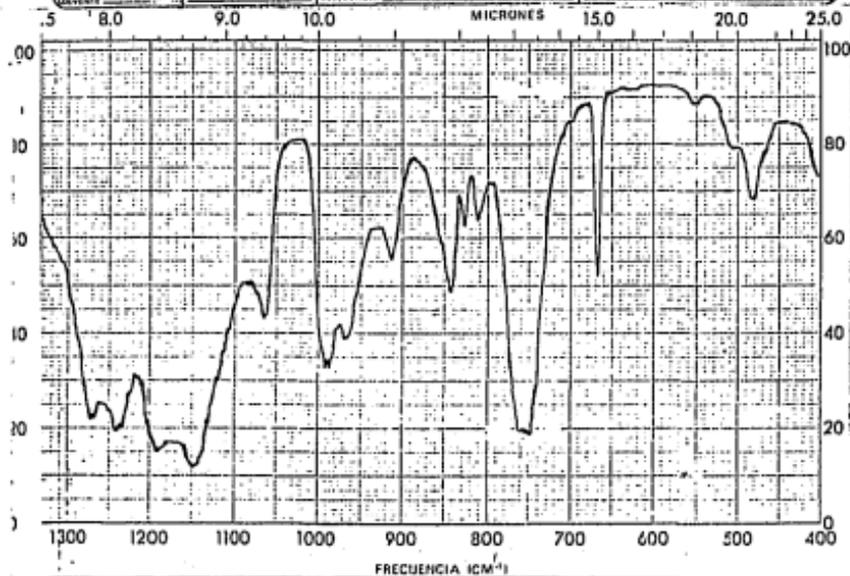
TABLA # 6.11  
(CONTINUACION)

| CP 0.1 % (Curva # 4)               | CP 1.0 % (Curva # 5) | DCP 0.1 % (Curva # 6)                                                                                                                                             | DCP 1.0 % (Curva # 7) |
|------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| FRECUENCIA<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | INTENSIDAD           | GRUPO FUNCIONAL                                                                                                                                                   |                       |
| 3410                               | baja                 | sobretono del C=O ( $1740 \text{ cm}^{-1}$ )                                                                                                                      |                       |
| 2990                               | moderada             | $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$                                                                                                                                    |                       |
| 2940                               | moderada             |                                                                                                                                                                   |                       |
| 2870                               | moderada             | sobretono ( $\delta \text{ CH}_3$ $1430 \text{ cm}^{-1}$ ).                                                                                                       |                       |
| 2830                               | baja                 | $\nu_{\text{s}}$ en $\text{CH}_3\text{OR}$                                                                                                                        |                       |
| 1740                               | alta                 | $\nu_{\text{s}}$ de $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ en $\begin{array}{c} \text{C}-\text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ |                       |
| 1465                               | moderada             |                                                                                                                                                                   |                       |
| 1435                               | moderada             | $\delta_{\text{as}}$ de $\text{CH}_3$ y $\delta_{\text{s}}$ de $\text{CH}_2$                                                                                      |                       |
| 1385                               | baja                 | $\delta_{\text{s}} \text{ CH}_3$                                                                                                                                  |                       |
| 1265-1240                          | alta                 | $\nu \text{ C-O}$                                                                                                                                                 |                       |
| 1195-1150                          | alta                 | $\nu_{\text{as}} \text{ O}^{\pm}\text{C}^{\pm}\text{C}^{\pm}\text{C}^{\pm}$                                                                                       |                       |
| 910                                | baja                 | $\omega$ de $-\text{CH}_2-$                                                                                                                                       |                       |
| 750                                | alta                 |                                                                                                                                                                   |                       |
| 663                                | moderado             | $\text{CHCl}_3$ (disolvente)                                                                                                                                      |                       |

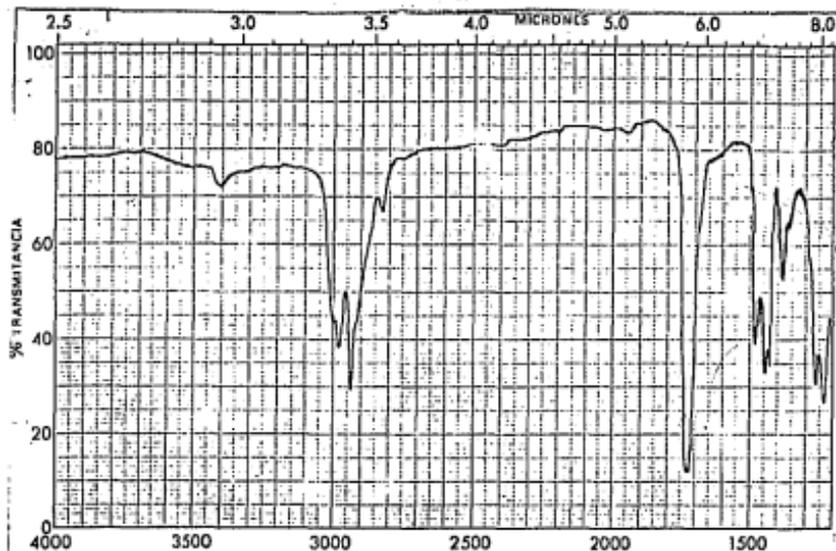
Ya que los espectros del PMMA modificado con CP o DCP en porcentajes de 0.1 y 1.0, fueron idénticos se resumió en una sola tabla la información obtenida para los cuatro casos.



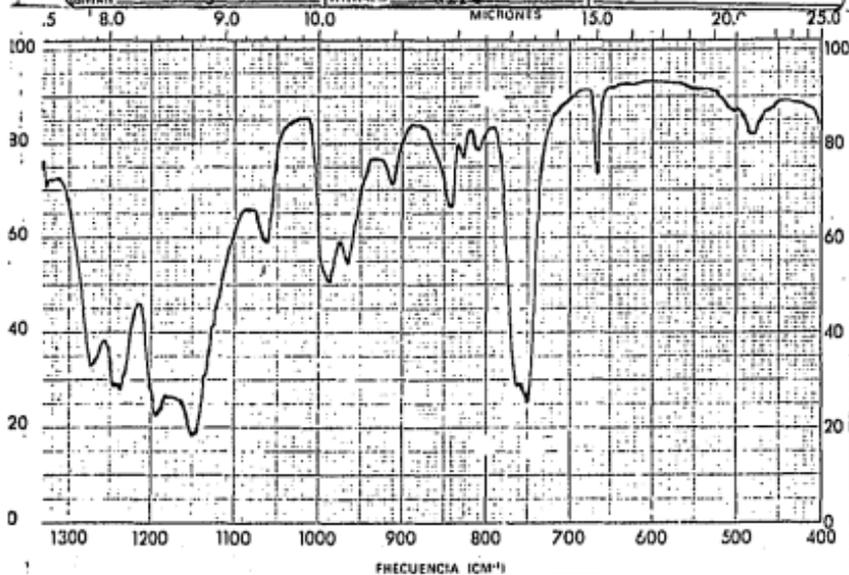
|                                                                           |                                                                                    |                                                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NOMBRE <u>CP 0.1%</u><br>ORIGEN _____<br>SOLVENTE <u>CHCl<sub>3</sub></u> | CUBA Nº <u>4</u><br>COMC. _____<br>ESTADO DE CUIDA _____<br>REFERENCIA <u>aire</u> | PEL DE BARRIDO <u>lento</u> OTIMIZADO _____<br>LÍNEA <u>N</u> ESCALA _____<br>COMENTARIOS <u>película</u> |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|



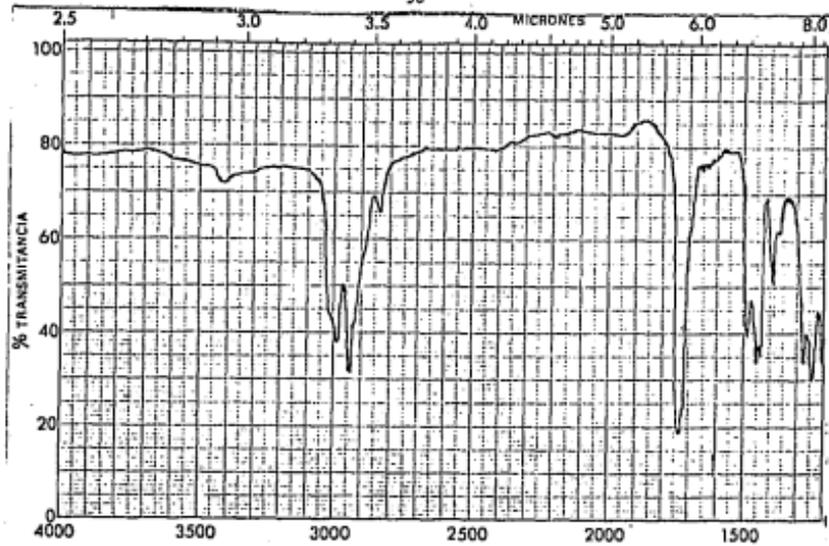
|                                                                           |                                                                     |                                                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NOMBRE <u>CP 0.1%</u><br>ORIGEN _____<br>SOLVENTE <u>CHCl<sub>3</sub></u> | CUBA Nº <u>4</u><br>ESTADO DE CUIDA _____<br>REFERENCIA <u>aire</u> | PEL DE BARRIDO <u>rap.</u> OTIMIZADO _____<br>LÍNEA <u>N</u> ESCALA _____<br>COMENTARIOS <u>película</u> |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|



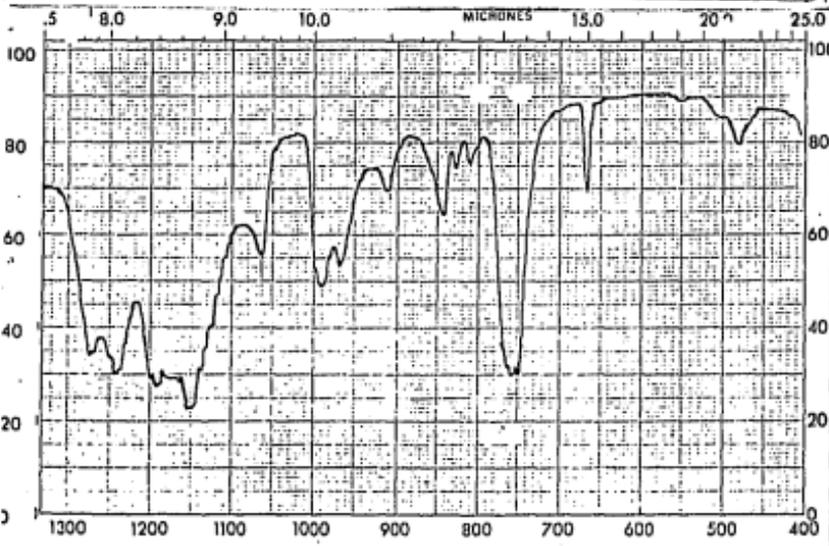
|          |         |                   |                    |      |                |          |          |
|----------|---------|-------------------|--------------------|------|----------------|----------|----------|
| UN<br>AM | MUESTRA | CP 1.04           | CURVA Nº           | 5    | VOL DE BARRIDO | 1cm      | OPERADOR |
|          | CONDIC. |                   | ESPEJOS DE CILIND. |      | SEÑAL          | N        | OTRO     |
|          | ORIGEN  | CHCl <sub>3</sub> | REFERENCIA         | aire | CONDICIONES    | película |          |



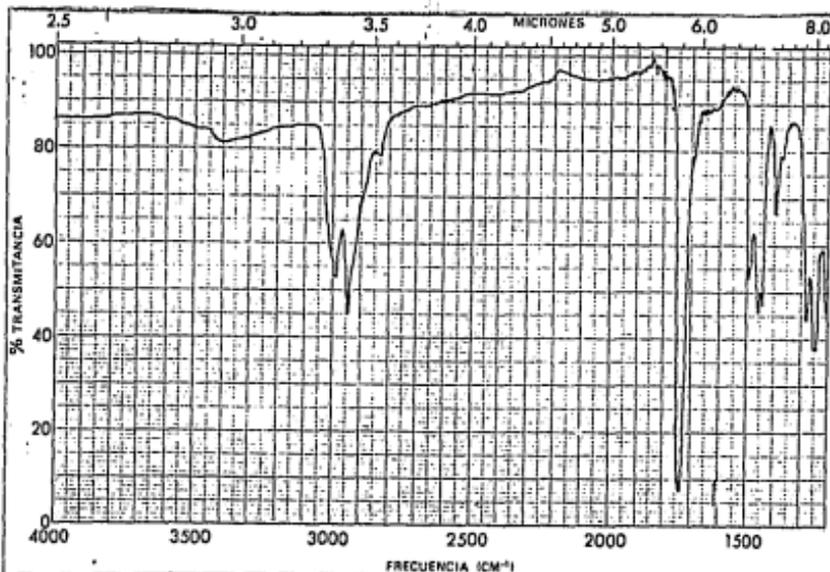
|          |         |                   |                    |      |                |     |          |
|----------|---------|-------------------|--------------------|------|----------------|-----|----------|
| UN<br>AM | MUESTRA | CP 1.04           | CURVA Nº           | 5    | VOL DE BARRIDO | 1ap | OPERADOR |
|          | CONDIC. |                   | ESPEJOS DE CILIND. |      | SEÑAL          | N   | OTRO     |
|          | ORIGEN  | CHCl <sub>3</sub> | REFERENCIA         | aire | CONDICIONES    |     |          |



|  |                            |              |                     |             |
|--|----------------------------|--------------|---------------------|-------------|
|  | MOLETA: DCP 0.1%           | CUBETA Nº: 6 | VOL DE SANGRE: 1.00 | OTRO: _____ |
|  | CONDIC: _____              | INDIC: N     | INDIC: N            | OTRO: _____ |
|  | QUIMICA: CHCl <sub>3</sub> | INDIC: N     | INDIC: N            | OTRO: _____ |
|  | REFERENCIA: aire           | INDIC: N     | INDIC: N            | OTRO: _____ |

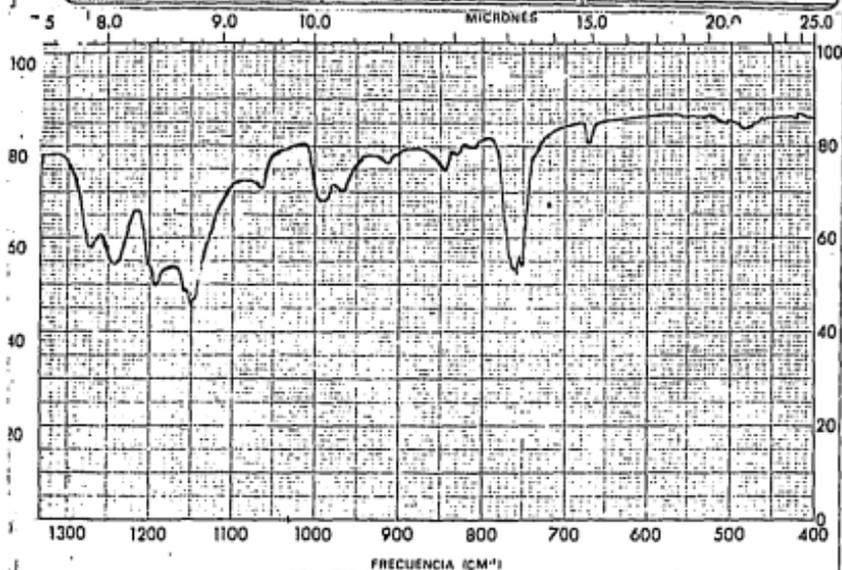


|  |                            |              |                     |             |
|--|----------------------------|--------------|---------------------|-------------|
|  | MOLETA: DCP 0.1%           | CUBETA Nº: 6 | VOL DE SANGRE: 1.00 | OTRO: _____ |
|  | CONDIC: _____              | INDIC: N     | INDIC: N            | OTRO: _____ |
|  | QUIMICA: CHCl <sub>3</sub> | INDIC: N     | INDIC: N            | OTRO: _____ |
|  | REFERENCIA: _____          | INDIC: N     | INDIC: N            | OTRO: _____ |



UN  
AM

|                                                                                               |                                                                                            |                                                                              |                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| muestra <u>DCP 1.0%</u><br>origen <u>CHCl<sub>3</sub></u><br>solvente <u>CHCl<sub>3</sub></u> | curva n° <u>7</u><br>conc. <u>—</u><br>espesor de celda <u>—</u><br>referencia <u>aire</u> | vel. de barrido <u>lento</u><br>escala <u>N</u><br>contenido <u>película</u> | operador <u>—</u><br>fecha <u>—</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|



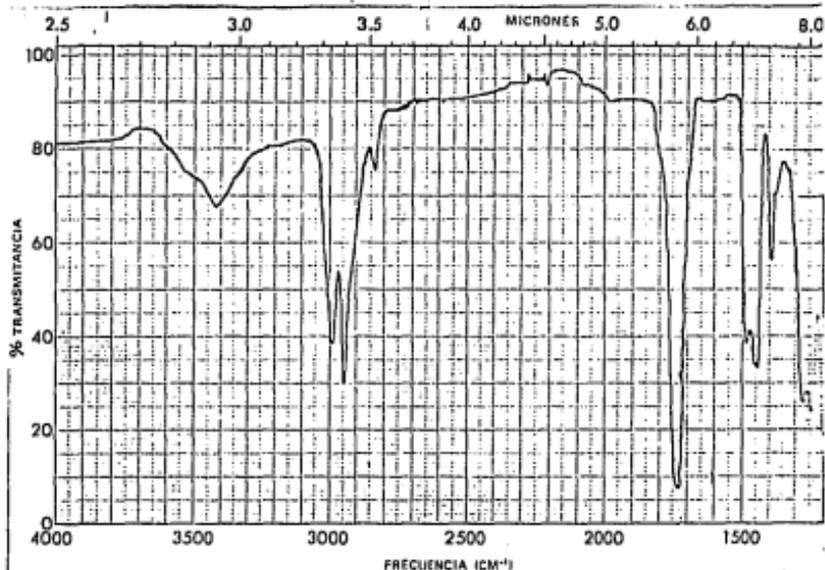
|                                                                                |                                                                                            |                                                                              |                                     |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| muestra <u>DCP 1.0%</u><br>origen <u>CHCl<sub>3</sub></u><br>solvente <u>—</u> | curva n° <u>7</u><br>conc. <u>—</u><br>espesor de celda <u>aire</u><br>referencia <u>—</u> | vel. de barrido <u>lento</u><br>escala <u>N</u><br>contenido <u>película</u> | operador <u>—</u><br>fecha <u>—</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|

TABLA # 6.12

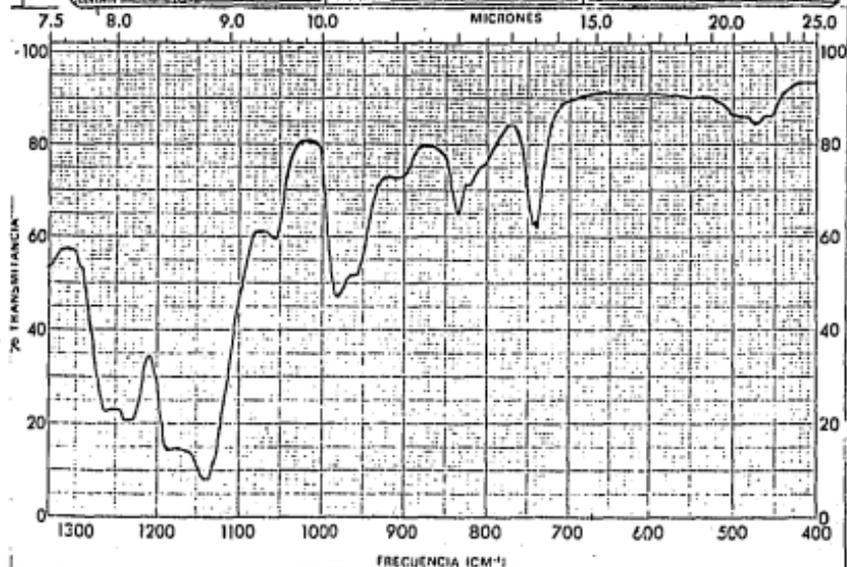
## MUESTRAS PRESENTADAS EN PASTILLA

| PMMA ( Curva # 8)                  |            |                                                                                                                                       | CP 0.1%(Curva#9), CP 1.0%(Curva#10), DCP 0.1%(Curva#11)<br>DCP 1.0%(Curva#12) *** |            |                                                                                                                                       |
|------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| FRECUENCIA<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | INTENSIDAD | GRUPO FUNCIONAL                                                                                                                       | FRECUENCIA<br>( $\text{cm}^{-1}$ )                                                | INTENSIDAD | GRUPO FUNCIONAL                                                                                                                       |
| 3650-3225                          | moderada   | humedad debida a KBr                                                                                                                  | 3650-3225                                                                         | moderada   | humedad debida a KBr                                                                                                                  |
| 3410                               | baja       | sobretono del C=O(1730 $\text{cm}^{-1}$ )<br>(banda sobrepuesta con la anterior banda)                                                | 3410                                                                              | baja       | sobretono del C=O(1730 $\text{cm}^{-1}$ )<br>(banda sobrepuesta con la anterior banda)                                                |
| 2990                               | moderada   | } $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$                                                                                                       | 2990                                                                              | moderada   | } $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$                                                                                                       |
| 2950                               | moderada   |                                                                                                                                       | 2950                                                                              | moderada   |                                                                                                                                       |
| 2840                               | baja       | $\nu_{\text{s}}$ en $\text{CH}_3\text{OR}$                                                                                            | 2840                                                                              | baja       | $\nu_{\text{s}}$ en $\text{CH}_3\text{OR}$                                                                                            |
| 1730                               | alta       | $\nu_{\text{s}}$ de $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ \text{O} \end{array}$ en $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ \text{O} \end{array}$ -O | 1730                                                                              | alta       | $\nu_{\text{s}}$ de $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ \text{O} \end{array}$ en $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ \text{O} \end{array}$ -O |
| 1640                               | baja       | humedad debida al KBr                                                                                                                 | 1640                                                                              | baja       | humedad debida al KBr                                                                                                                 |
| 1480                               | moderada   | } $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ y $\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$                                                                  | 1480                                                                              | moderada   | } $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ y $\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$                                                                  |
| 1450                               | moderada   |                                                                                                                                       | 1450                                                                              | moderada   |                                                                                                                                       |
| 1390                               | moderada   | $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$                                                                                                       | 1390                                                                              | moderada   | $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$                                                                                                       |
| 1240-1270                          | alta       | $\nu \text{C-O}$                                                                                                                      | 1240-1270                                                                         | alta       | $\nu \text{C-O}$                                                                                                                      |
| 1190-1145                          | alta       | $\nu_{\text{as}} \text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{C} \end{array}$    | 1190-1145                                                                         | alta       | $\nu_{\text{as}} \text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{C} \end{array}$    |
| 910                                | baja       | $\omega \text{-CH}_2\text{-}$                                                                                                         | 910                                                                               | baja       | $\omega \text{-CH}_2\text{-}$                                                                                                         |
| 748                                | moderada   | $\rho \text{-(CH}_2\text{)}_n$                                                                                                        | 748                                                                               | moderada   | $\rho \text{-(CH}_2\text{)}_n$                                                                                                        |

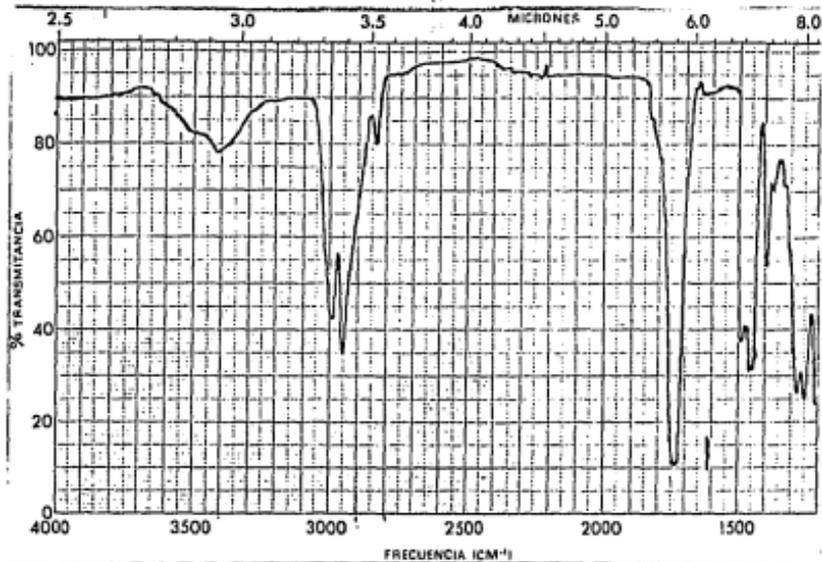
\*\*\* Los espectros del PMMA modificado con CP y DCP al 0.1% y 1.0 % fueron idénticos.



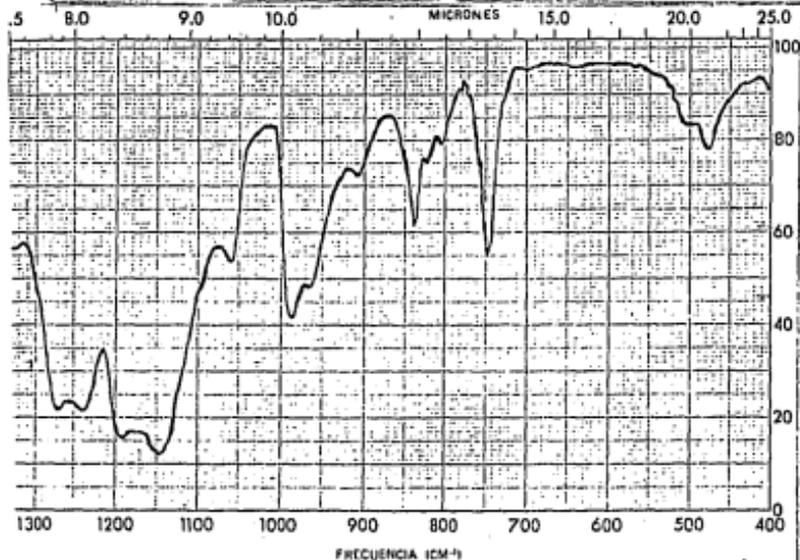
|  |                         |                                  |                             |                        |
|--|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------------|
|  | RESISTA <u>CP 0.1%</u>  | CURVA Nº <u>9</u>                | VEL DE BARRIDO <u>lento</u> | OPCIÓN <u>        </u> |
|  | CONDIC. <u>        </u> | CONDIC. <u>        </u>          | MATERIA <u>N</u>            | USO <u>        </u>    |
|  | LONGIT. <u>        </u> | ESPESOR DE CELDA <u>        </u> | CONTENEDOR <u>        </u>  | FORMA <u>pastilla</u>  |
|  | COBERT. <u>KBr</u>      | REFERENCIA <u>aire</u>           |                             |                        |



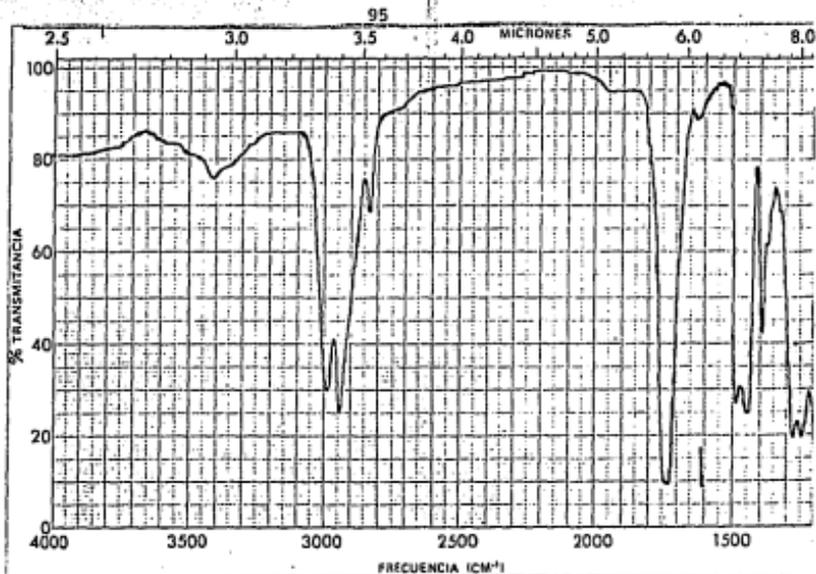
|  |                         |                                  |                            |                        |
|--|-------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------|
|  | RESISTA <u>CP 0.1%</u>  | CURVA Nº <u>9</u>                | VEL DE BARRIDO <u>RAP</u>  | OPCIÓN <u>        </u> |
|  | CONDIC. <u>        </u> | CONDIC. <u>        </u>          | MATERIA <u>N</u>           | USO <u>        </u>    |
|  | LONGIT. <u>        </u> | ESPESOR DE CELDA <u>        </u> | CONTENEDOR <u>        </u> | FORMA <u>pastilla</u>  |
|  | COBERT. <u>KBr</u>      | REFERENCIA <u>aire</u>           |                            |                        |



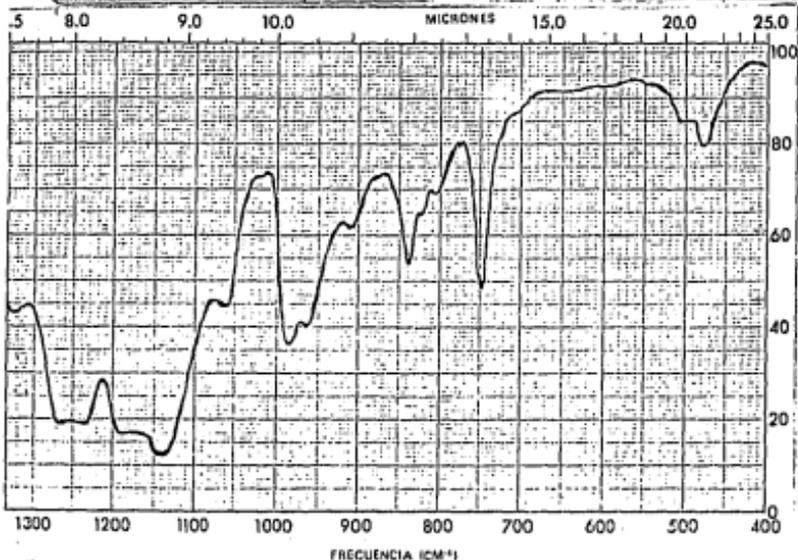
|  |                       |                               |                              |                             |
|--|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
|  | MODELO <u>PMMA</u>    | CUBETA NO. <u>B</u>           | VEL. DE BARRIDO <u>lento</u> | OBTENCION <u>_____</u>      |
|  | DISEÑO <u>_____</u>   | COND. <u>_____</u>            | RESOLUCION <u>N</u>          | FORMA <u>_____</u>          |
|  | DENSIDAD <u>_____</u> | ESTADO DE CRIST. <u>_____</u> | COEFICIENTE <u>_____</u>     | PREPARACION <u>pastilla</u> |
|  | SOLVENTE <u>KBr</u>   | REFERENCIA <u>aire</u>        |                              |                             |



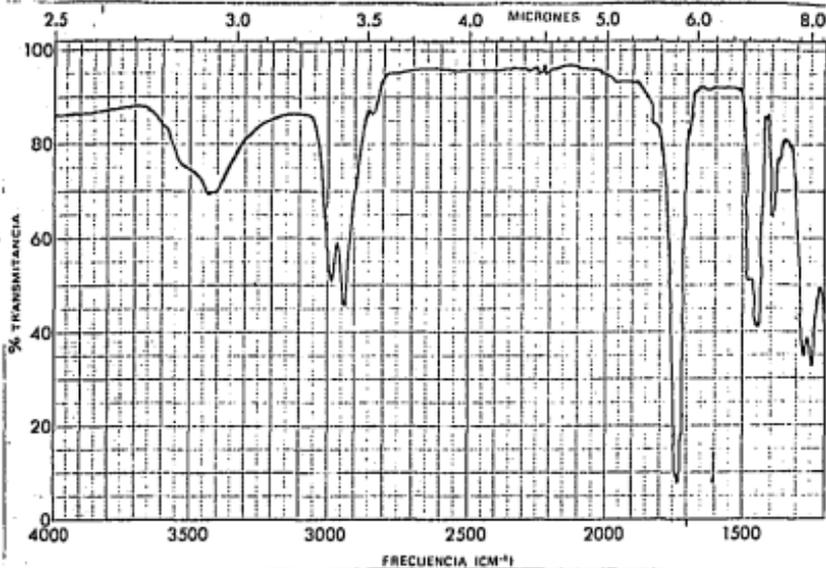
|  |                       |                               |                             |                             |
|--|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|  | MODELO <u>PMMA</u>    | CUBETA NO. <u>B</u>           | VEL. DE BARRIDO <u>rap.</u> | OBTENCION <u>_____</u>      |
|  | DISEÑO <u>_____</u>   | COND. <u>_____</u>            | RESOLUCION <u>N</u>         | FORMA <u>_____</u>          |
|  | DENSIDAD <u>_____</u> | ESTADO DE CRIST. <u>_____</u> | COEFICIENTE <u>_____</u>    | PREPARACION <u>pastilla</u> |
|  | SOLVENTE <u>KBr</u>   | REFERENCIA <u>aire</u>        |                             |                             |



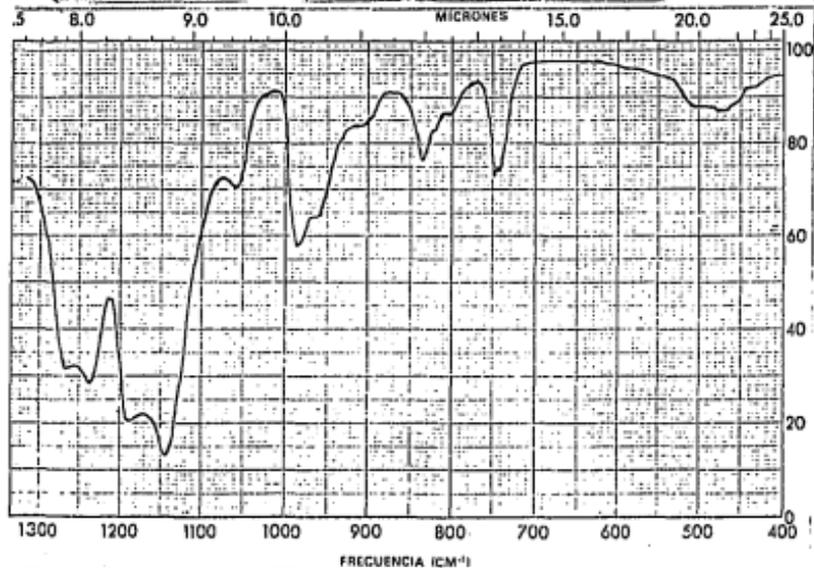
|            |                        |                        |                             |                |
|------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------|
| <b>FTM</b> | PLANTA <u>CP 1.0a</u>  | CURVA Nº <u>10</u>     | VEZ DE BARRIDO <u>lento</u> | OPERADOR _____ |
|            | OBJETO _____           | CONDIC. _____          | SENSIBIL. <u>N</u>          | FECHA _____    |
|            | QUANTIDAD <u>KBr</u>   | ESPESES DE CELDA _____ | CONTENIDOR <u>pastilla</u>  |                |
|            | REFERENCIA <u>aire</u> |                        |                             |                |



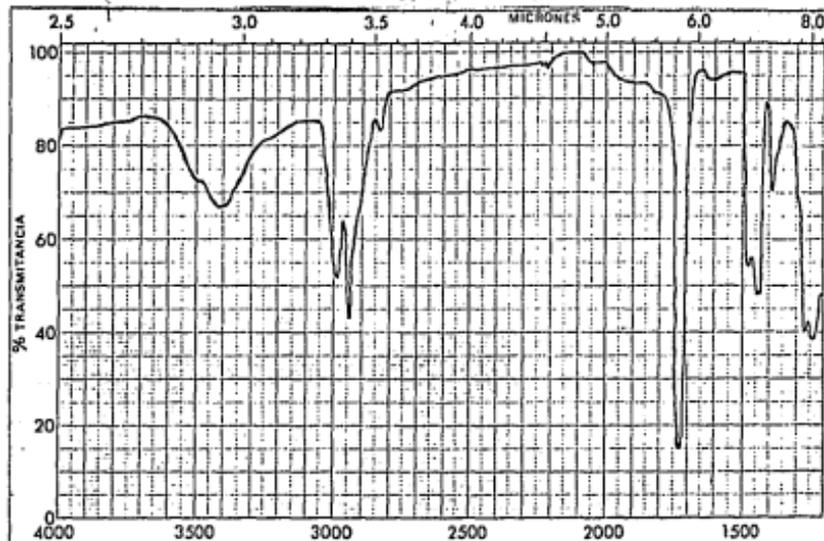
|            |                        |                        |                            |                |
|------------|------------------------|------------------------|----------------------------|----------------|
| <b>FTM</b> | PLANTA <u>CP 1.0a</u>  | CURVA Nº <u>10</u>     | VEZ DE BARRIDO <u>ráp</u>  | OPERADOR _____ |
|            | OBJETO _____           | CONDIC. _____          | SENSIBIL. <u>N</u>         | FECHA _____    |
|            | QUANTIDAD <u>KBr</u>   | ESPESES DE CELDA _____ | CONTENIDOR <u>pastilla</u> |                |
|            | REFERENCIA <u>aire</u> |                        |                            |                |



|                       |                         |                             |                          |                |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------|
| UN<br>Am              | MOLETA <u>DCP 0.1%</u>  | CURVA Nº <u>11</u>          | PIE DE EMPUDO <u>1cm</u> | OPERADOR _____ |
|                       | CONDIC. _____           | CONDIC. _____               | SEMPRE <u>N</u>          | FECHA _____    |
| DISCO _____           | ESPECIE DE CÉLULA _____ | COMENTARIOS <u>pastilla</u> |                          |                |
| DISOLVENTE <u>KBr</u> | REFERENCIA <u>aire</u>  |                             |                          |                |

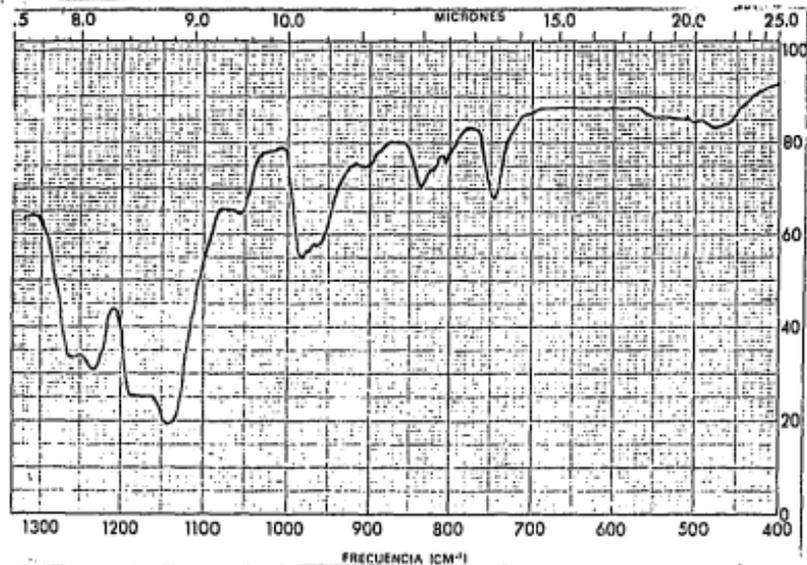


|                       |                         |                             |                          |                |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------|
| UN<br>Am              | MOLETA <u>DCP 0.1%</u>  | CURVA Nº <u>11</u>          | PIE DE EMPUDO <u>rap</u> | OPERADOR _____ |
|                       | CONDIC. _____           | CONDIC. _____               | SEMPRE <u>N</u>          | FECHA _____    |
| DISCO _____           | ESPECIE DE CÉLULA _____ | COMENTARIOS <u>pastilla</u> |                          |                |
| DISOLVENTE <u>KBr</u> | REFERENCIA <u>aire</u>  |                             |                          |                |



FLM  
AM

|                         |                   |                             |                |
|-------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------|
| CONCENTRACION: DCP 1.0% | CURVA Nº: 12      | VELOCIDAD DE BARRIDO: lenta | OPCIÓN: OFF    |
| CONDICIONES: KBr        | CONDICIONES: aire | RESOLUCIÓN: N               | ESCALA: normal |
| TEMPERATURA DE COCIDA:  | REFERENCIA: aire  | CONTENIDOR: pastilla        |                |



|                         |                   |                            |                |
|-------------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
| CONCENTRACION: DCP 1.0% | CURVA Nº: 12      | VELOCIDAD DE BARRIDO: F.P. | OPCIÓN: OFF    |
| CONDICIONES: KBr        | CONDICIONES: aire | RESOLUCIÓN: N              | ESCALA: normal |
| TEMPERATURA DE COCIDA:  | REFERENCIA: aire  | CONTENIDOR: pastilla       |                |

## 6.2 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Como por la naturaleza de las muestras la espectroscopía de infrarrojo no resultó de utilidad para los fines perseguidos, se utilizó la espectroscopía de resonancia magnética nuclear con el fin de poder investigar que había sucedido al agregar el CP y el DCP en distintas proporciones al PMMA.

Para lograr tal objetivo había dos procedimientos posibles:

- a) Disolver las muestras directamente en cloroformo deuterado y correr su espectro.
- b) Precipitar las muestras una vez disueltas en benceno con metanol, secarlas, para posteriormente disolverlas en cloroformo deuterado y correr su espectro

De estos dos procedimientos se eligió el segundo, ya que en caso de que no hubieran reaccionado los dienos adicionados con el PMMA durante su polimerización, éstos se eliminarían fácilmente con la precipitación, quedando el PMMA puro, lo que se identificaría sencillamente en el espectro. Si hubiera ocurrido una reacción entre los dienos y el polímero citado, el espectro resultante sería bastante complejo.

El haber utilizado la primera técnica, hubiera arrojado los mismos resultados, nada más que en caso de no haber ocurrido reacción alguna, aparecerían en los espectros los picos del PMMA y de los dienos usados para cada caso, siendo el espectro más complejo que aquel en que se hubieran eliminado los dienos por no haber reaccionado.

Se presentan una serie de tablas con los resultados obtenidos al correr los espectros, dichas tablas traen la siguiente información: nombre y fórmula de la sustancia analizada, los desplazamientos de los picos obtenidos, así como su multiplicidad y su integración. ( Ver tabla adjunta 6.21)

### 6.21 CONCLUSIONES

Como puede observarse en los resultados de los espectros de las muestras a las que se había adicionado CP o DCP en distintas proporciones, y que habían sido precipitadas en benceno con metanol, eliminaron con este proceso los dienos mencionados, lo que permite aseverar con gran seguridad que no hubo reacción entre el prepolímero del MMA y el CP o el DCP adicionados.

TABLA # 6.21

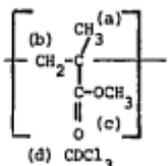
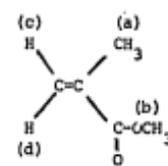
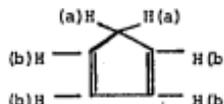
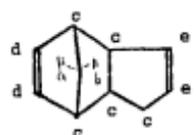
| SUSTANCIA | FORMULA                                                                                                          | VARIABLES USADAS                                                                                                                                                                                                                                                                                                | DESPLAZAMIENTO $\delta$ (ppm)                                                                                                                                                                                                       | MULTIPLICIDAD                                                                                                                                                                                                                   | INTEGRACION                                                                                                                                     | Nº ESPECTRO |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| PMMA      |  <p>(d) <math>CDCl_3</math></p> | <p>Amplitud:55<br/>                     Filtro: 0.05 seg<br/>                     Rf.:0.05 mG<br/>                     Tiempo de barrido:<br/>                     5 min.<br/>                     Campo barrido:10 ppm<br/>                     Disolvente:<math>CDCl_3</math></p>                             | <p>a=0.90<br/>                     b=1.82<br/>                     c=3.52<br/>                     d=7.33</p>                                                                                                                       | <p>Multiplete<br/>                     Multiplete<br/>                     Singlete</p>                                                                                                                                         | <p>3<br/>                     2<br/>                     3</p>                                                                                  | 13          |
| MMA       |  <p>(d) <math>CDCl_3</math></p> | <p>Amplitud:55<br/>                     Filtro:0.05 seg<br/>                     Rf.:0.05 mG<br/>                     Tiempo de barrido:<br/>                     5 min.<br/>                     Campo de barrido:<br/>                     10 ppm<br/>                     Disolvente:<math>CDCl_3</math></p> | <p>a=1.98<br/>                     b=3.75<br/>                     c=5.60<br/>                     d=6.70<br/>                     e=7.33</p>                                                                                       | <p>Multiplete<br/>                     Singlete<br/>                     Multiplete<br/>                     Multiplete<br/>                     Singlete</p>                                                                   | <p>3<br/>                     3<br/>                     1<br/>                     1</p>                                                       | 14          |
| CP        |  <p>(c) <math>CDCl_3</math></p> | <p>Amplitud:55<br/>                     Filtro:0.05 seg<br/>                     Rf.:0.1 mG<br/>                     Tiempo de barrido:<br/>                     5 min<br/>                     Campo barrido:<br/>                     10 ppm<br/>                     Disolvente:<math>CDCl_3</math></p>      | <p>a=2.92<br/>                     b=6.50<br/>                     c=7.33</p>                                                                                                                                                       | <p>Multiplete<br/>                     Multiplete<br/>                     Singlete</p>                                                                                                                                         | <p>1<br/>                     2</p>                                                                                                             | 15          |
| DCP       |  <p>(e) <math>CDCl_3</math></p> | <p>Amplitud:55<br/>                     Filtro:0.05 seg<br/>                     Rf.:0.1mG<br/>                     Tiempo de barrido:<br/>                     Campo barrido:<br/>                     10 ppm<br/>                     Disolvente:<math>CDCl_3</math></p>                                      | <p>a o b = 1.27<br/>                     a o b = 1.50<br/>                     c=1.50<br/>                     c=3.40<br/>                     d=5.41 (ca)<br/>                     e=5.90 (ca)<br/>                     f=7.33</p> | <p>Triplete<br/>                     Multiplete<br/>                     Multiplete<br/>                     Singlete<br/>                     Singlete<br/>                     Singlete<br/>                     Singlete</p> | <p>3<br/>                     3<br/>                     3<br/>                     1<br/>                     2<br/>                     2</p> | 16          |

TABLA # 6.21

(Continuación).

| SUSTANCIA | ASIGNACION DEL PICO                                                                                                                                                                                                      | VARIABLES USADAS                                                                                                                          | DESPLAZAMIENTO $\delta$ (ppm)                            | MULTIPLICIDAD                                                            | INTEGRACION | N° ESPECTRO |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|
| CP 1.0%   | (a) $-\text{CH}_3$<br>(b) $-\text{CH}_2-$<br>(c) $-\text{CH}_3$ de $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$<br>(d) } contaminación,<br>posiblemente<br>(e) DCP remanente<br>(f) $\text{CDCl}_3$ | Amplitud: 2000<br>Filtro: 0.05 seg<br>Rf.: 0.07 mg<br>Tiempo de barrido:<br>5 min<br>Campo barrido: 10 ppm<br>Disolvente: $\text{CDCl}_3$ | a=0.98<br>b=1.90<br>c=3.60<br>d=5.50<br>e=5.90<br>f=7.80 | Multiplete<br>Multiplete<br>Singlete<br>Singlete<br>Singlete<br>Singlete | 3<br>2<br>3 | 17          |
| CP 0.1%   | (a) $-\text{CH}_3$<br>(b) $-\text{CH}_2-$<br>(c) $-\text{CH}_3$ de $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$<br>(d) $\text{CDCl}_3$                                                              | Amplitud: 4000<br>Filtro: 0.10 seg<br>Rf.: 0.1 mg<br>Tiempo de barrido:<br>5 min<br>Campo barrido: 10 ppm<br>Disolvente: $\text{CDCl}_3$  | a=0.85<br>b=1.82<br>c=3.52<br>d=7.33                     | Multiplete<br>Multiplete<br>Singlete<br>Singlete                         | 3<br>2<br>3 | 18          |
| DCP 1.0%  | (a) $-\text{CH}_3$<br>(b) $-\text{CH}_2-$<br>(c) $-\text{CH}_3$ de $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$<br>(d) contaminación,<br>posiblemente<br>DCP remanente<br>(f) $\text{CDCl}_3$       | Amplitud: 2000<br>Filtro: 0.05 seg<br>Rf.: 0.05 mg<br>Tiempo de barrido:<br>5 min<br>Campo barrido: 10 ppm<br>Disolvente: $\text{CDCl}_3$ | a=1.00<br>b=1.90<br>c=3.65<br>d=5.60<br>e=6.09<br>f=7.45 | Multiplete<br>Multiplete<br>Singlete<br>Singlete<br>Singlete             | 3<br>2<br>3 | 19          |
| DCP 0.1%  | (a) $-\text{CH}_3$<br>(b) $-\text{CH}_2-$<br>(c) $-\text{CH}_3$ de $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$<br>(d) $\text{CDCl}_3$                                                              | Amplitud: 2000<br>Filtro: 0.05 seg<br>Rf.: 0.05 mg<br>Tiempo de barrido:<br>5 min<br>Campo barrido: 10 ppm<br>Disolvente: $\text{CDCl}_3$ | a=0.90<br>b=1.90<br>c=3.63<br>d=7.38                     | Multiplete<br>Multiplete<br>Singlete<br>Singlete                         | 3<br>2<br>3 | 20          |

START OF SWEEP

END OF SWEEP

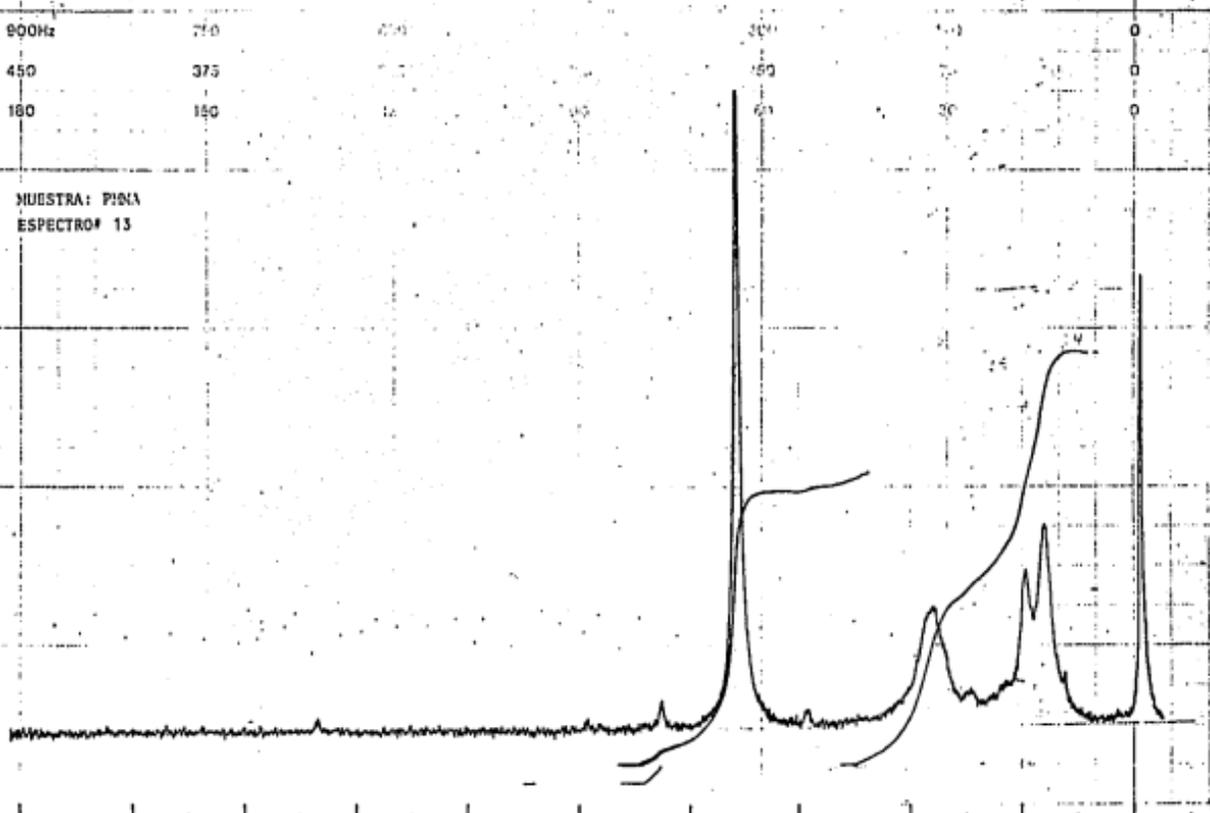
|      |       |     |     |     |   |
|------|-------|-----|-----|-----|---|
| 0ppm | 900Hz | 750 | 000 | 300 | 0 |
| 5ppm | 450   | 375 |     | 150 | 0 |
| 2ppm | 180   | 150 |     | 75  | 0 |

MUESTRA: PUNA  
ESPECTRO# 13

101

ppm (δ)

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0



10 ppm  
0 ppm  
5 ppm  
2 ppm  
1 ppm  
0.5 ppm

1200 Hz

900

300

120

60

30

MUESTRA : 104A

ESPECTRO : # 14

ppm (δ)

10

9

8

7

6

5

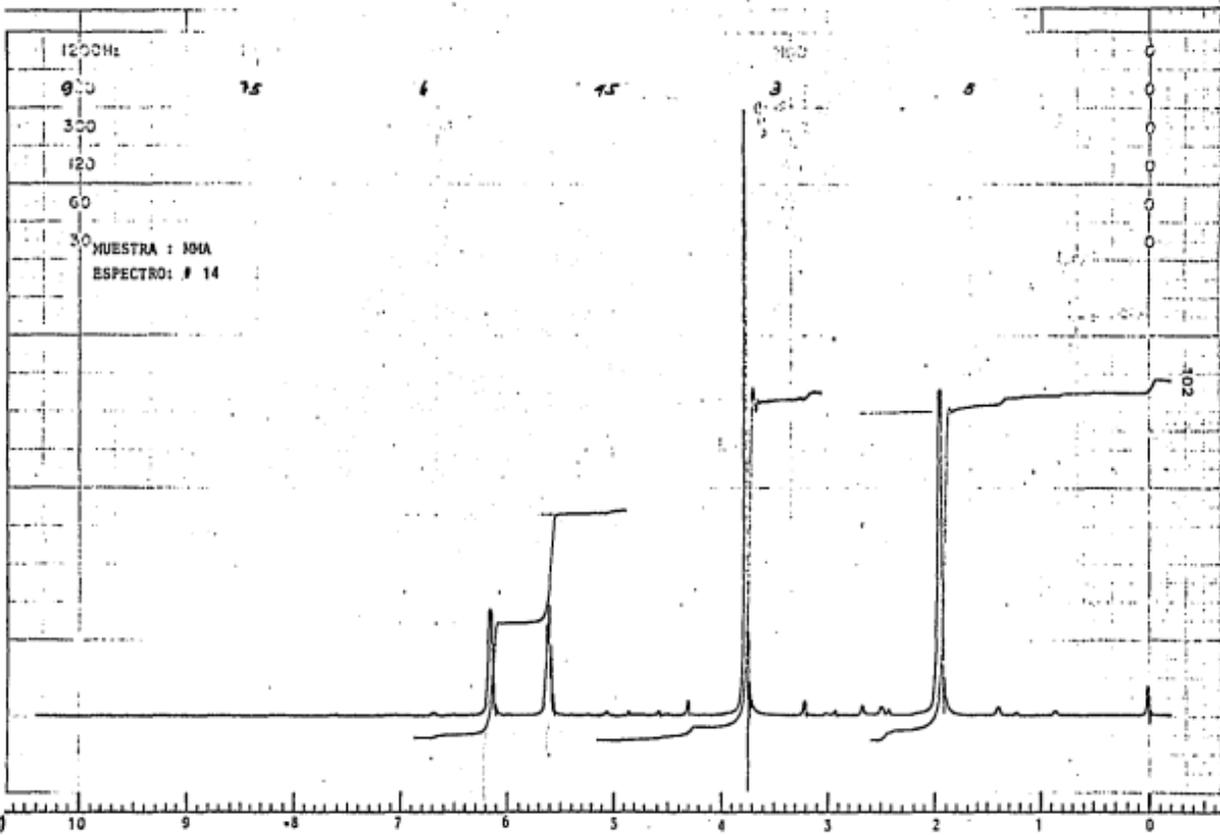
4

3

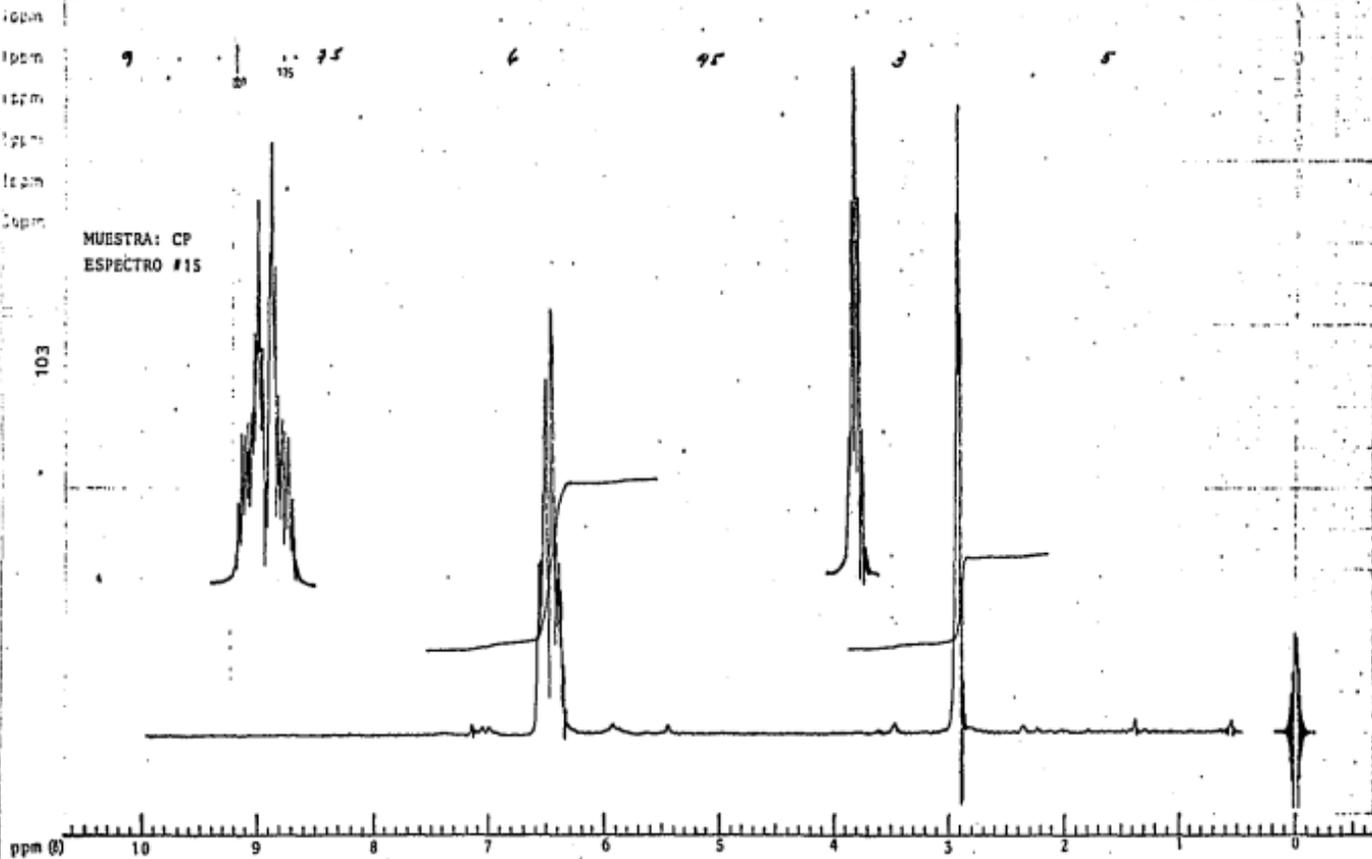
2

1

0



102





9.

75

6

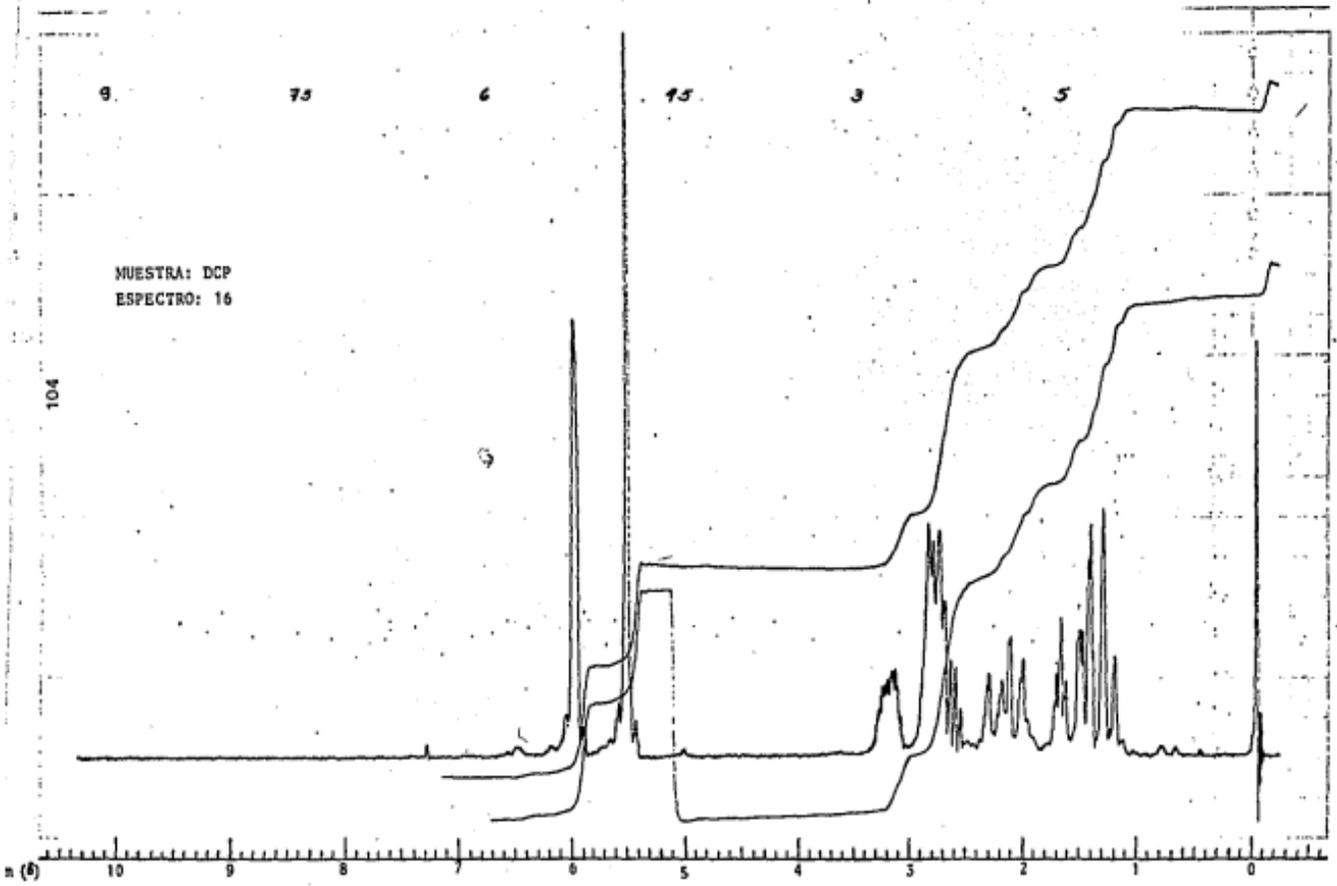
15

3

5

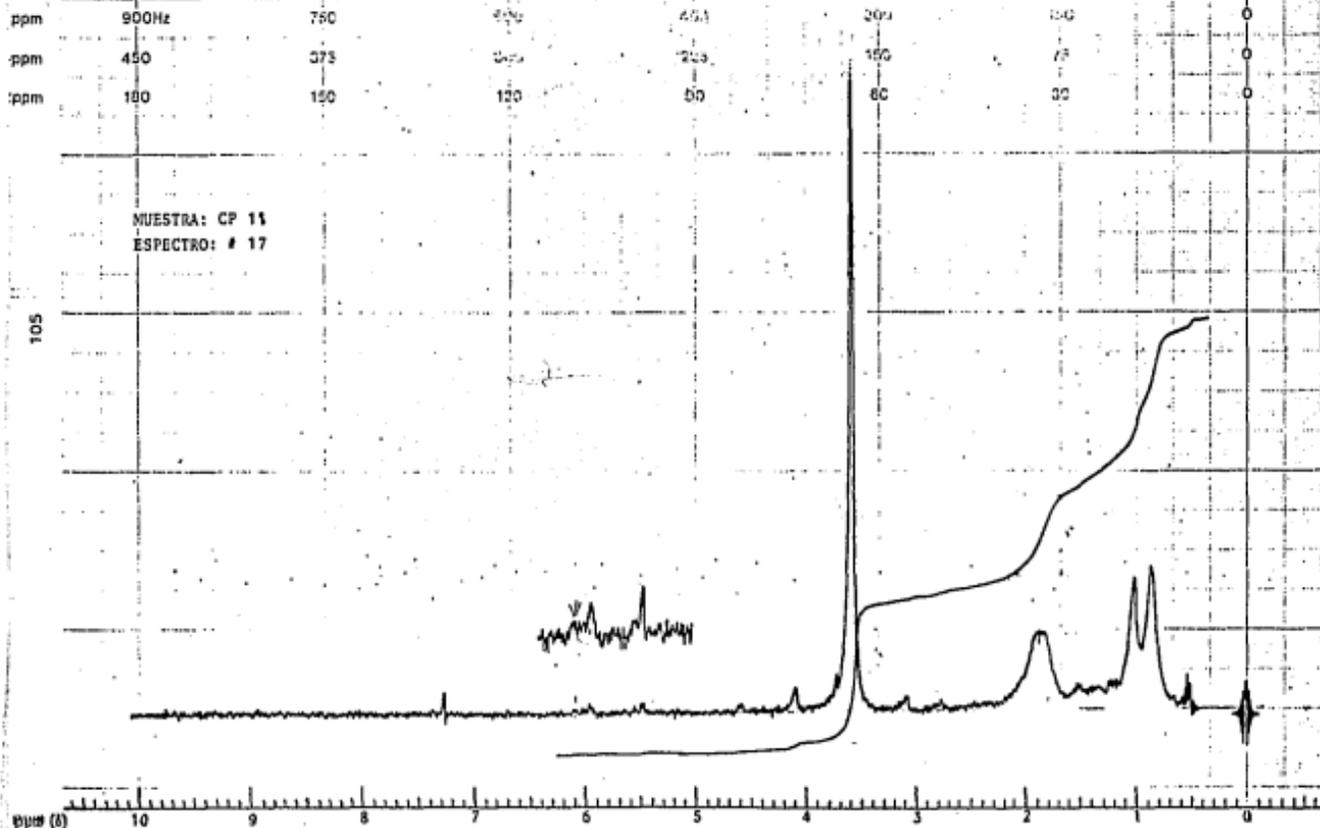
MUESTRA: DCP  
ESPECTRO: 16

104

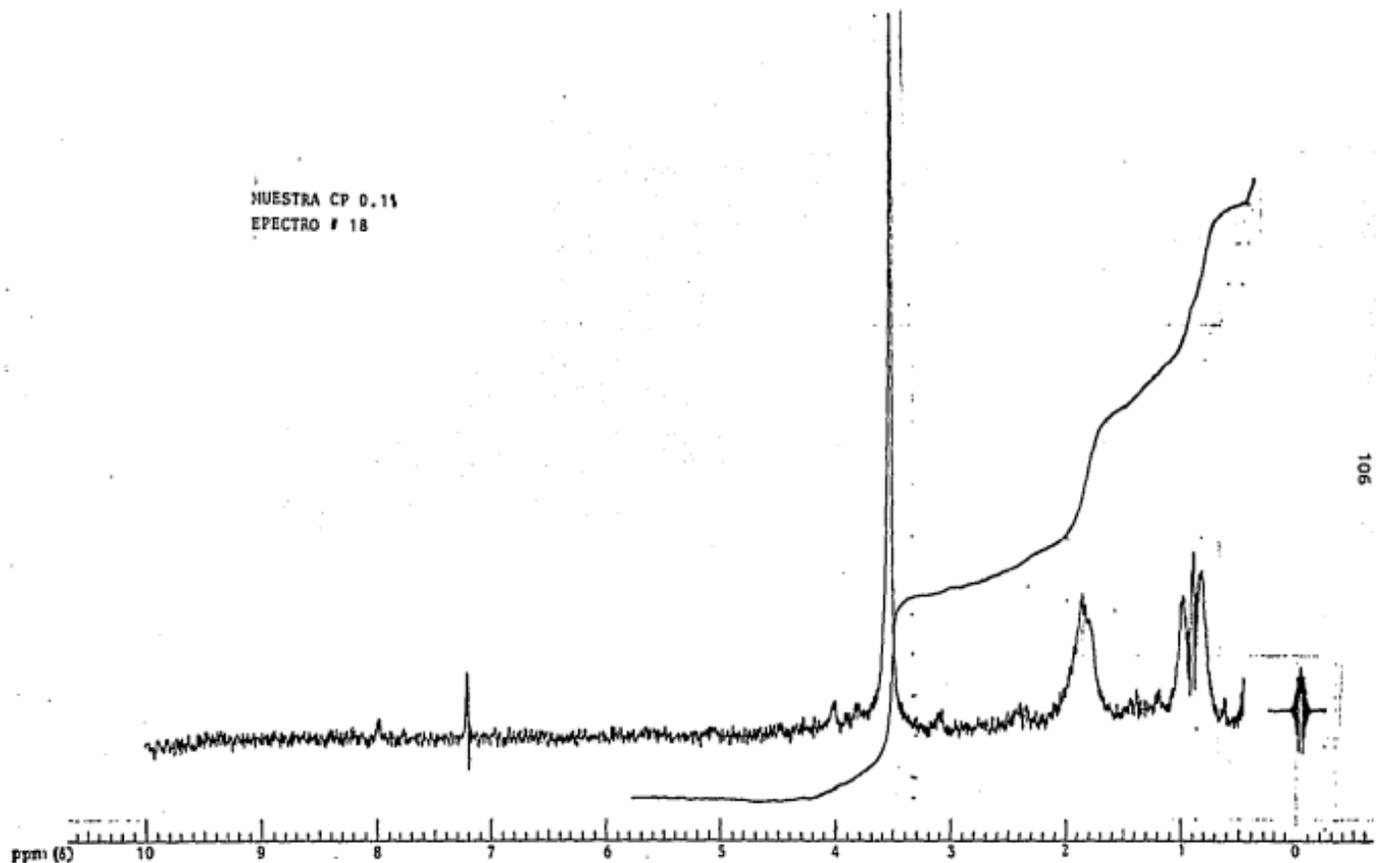


START OF SWEEP

END OF SWEEP



MUESTRA CP 0.15  
EPECTRO # 18



START OF SWEEP

END OF SWEEP

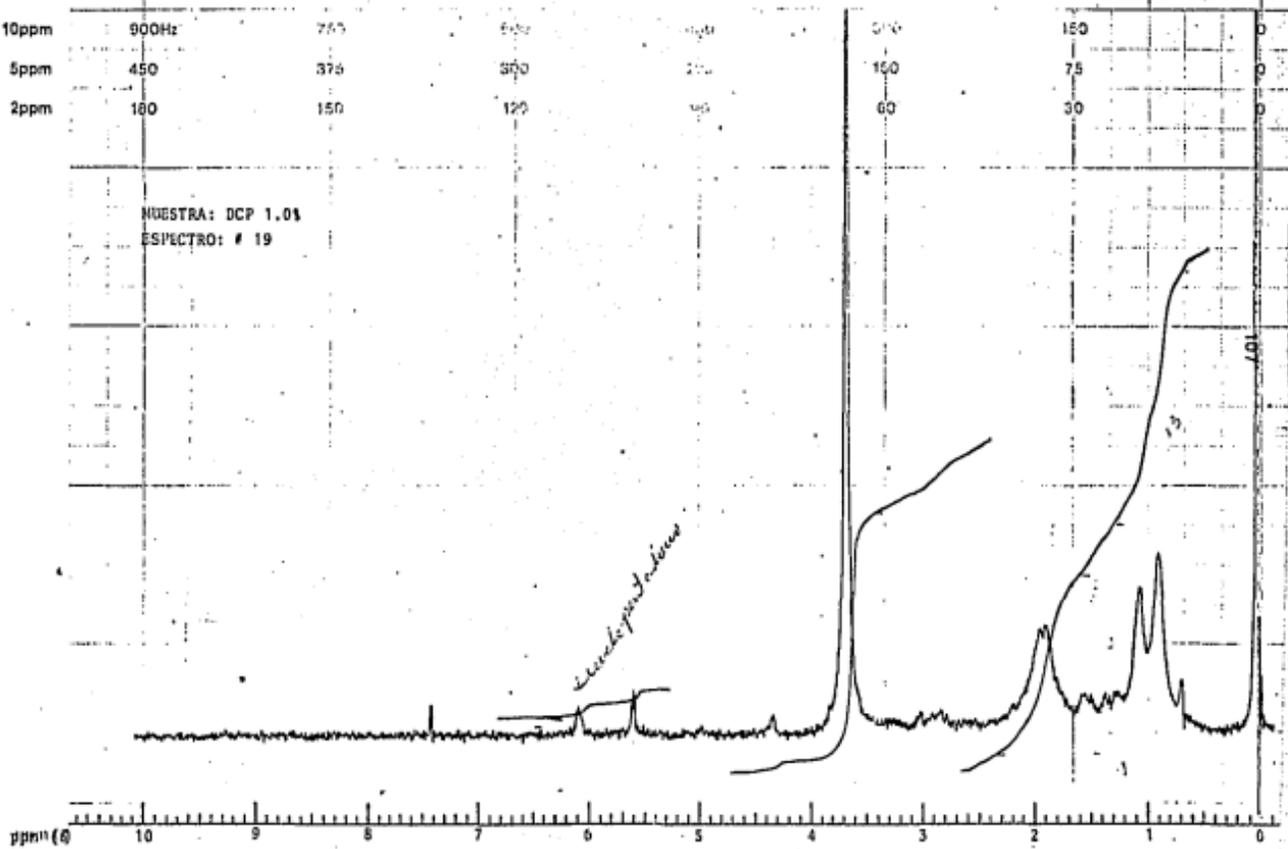
|       |       |     |     |     |     |     |   |
|-------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| 10ppm | 900Hz | 750 | 600 | 450 | 300 | 150 | 0 |
| 5ppm  | 450   | 375 | 300 | 225 | 150 | 75  | 0 |
| 2ppm  | 180   | 150 | 120 | 90  | 60  | 30  | 0 |

NUESTRA: DCP 1.01  
 ESPECTRO: # 19

varian instrument division  
 palo alto, california



*carbohidrato*



ppm (δ)

START OF SWEEP

END OF SWEEP

10ppm

900Hz

750

1"

5ppm

450

375

30"

2ppm

180

150

120"

MUESTRA: DCP 0,11

ESPECTRO: # 20

10ppm (δ)

10

9

8

7

6

5

4

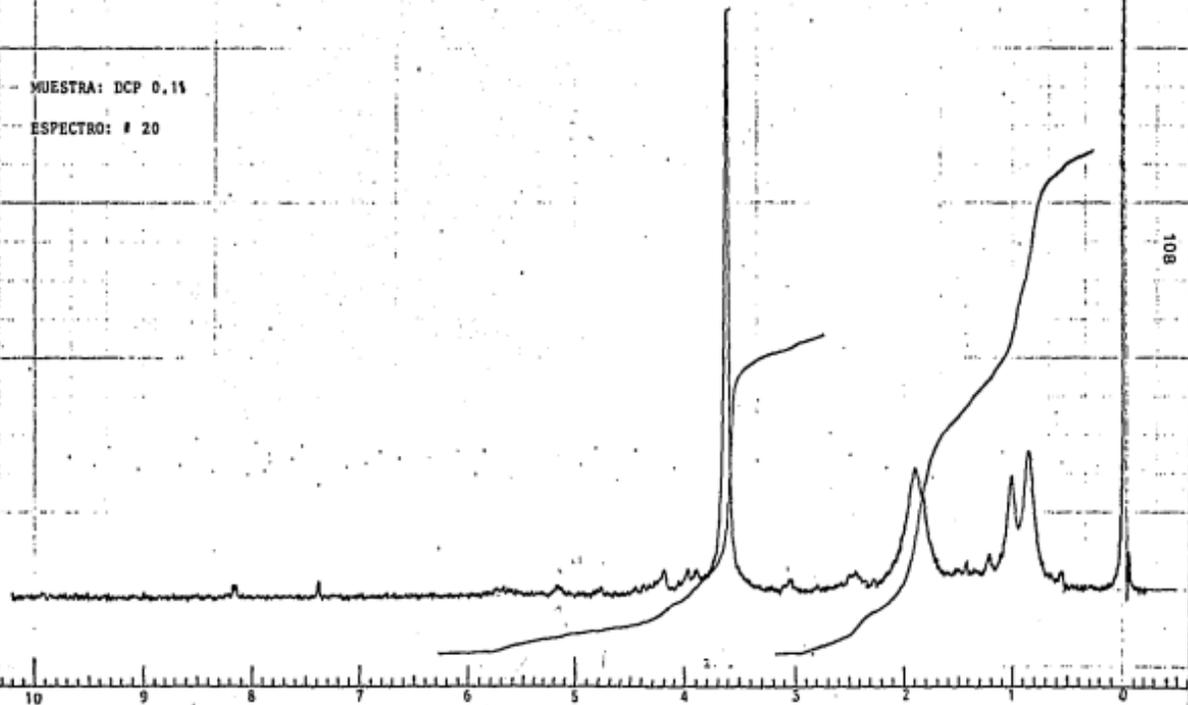
3

2

1

0

108



### 6.3 DETERMINACION DE LA SOLUBILIDAD DEL PMMA EN CP Y DCP

El PMMA no fué soluble en dicitopentadieno ni en ciclopentadieno. En la determinación de la solubilidad en ciclopentadieno, se tomaron en cuenta sobre todo las observaciones hechas durante las primeras cuatro horas, ya que dicho dieno se dimeriza rápidamente.

#### 6.31 CONCLUSIONES

Además de la importancia que implica el determinar la solubilidad del PMMA en estos dienos, el conocer dicho comportamiento es útil, pues una vez que se determina el papel desempeñado por el CP y el DCP al ser adicionados al PMMA, se pueden predecir ciertos aspectos sobre su comportamiento, por ejemplo, si dichos dienos actúan como plastificantes, se podrá tener una idea sobre la compatibilidad que tienen con el PMMA, que tipo de plastificantes son para dicho polímero, etc.

### 6.4 ANALISIS TERMICO.

A continuación se presentan los resultados obtenidos por medio de las técnicas del análisis térmico usadas.

#### CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

Las temperaturas de transición determinadas a todas las muestras fueron: la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión y la de descomposición.

El criterio seguido para la designación de dichas transiciones térmicas fué el del inicio de cambio de pendiente de la curva al empezar el proceso térmico ( punto de intersección de las tangentes correspondientes a la extrapolación de la línea base y la del punto donde la pendiente de la curva es máxima, en su primera mitad).

Se presenta una tabla con las temperaturas obtenidas en las curvas de DSC. ( Ver tabla 6.41)

#### 6.41 CONCLUSIONES

Se observó que las muestras del polimetacrilato de metilo modificadas en distintas proporciones con CP o DCP, presentaron sus  $t_g$ ,  $t_f$  y  $t_d$  a temperaturas menores que el PMMA puro. Como la cantidad agregada de dichos dienos fué reducida, el decremento en las transiciones térmicas, también lo fué, no obstante se

\*\*\*\* TABLA # 6.41

| SUSTANCIA | TEMPERATURA DE TRANSICION |      | TEMPERATURA DE FUSION | TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION | CURVA N °        |
|-----------|---------------------------|------|-----------------------|-------------------------------|------------------|
|           | VITREA                    | (°C) | (°C)                  | (°C)                          |                  |
|           | ( tg )                    |      | ( tf )                | ( td )                        |                  |
| PMMA      | 104                       |      | ....                  | .....                         | REPORTADA (50)   |
| PMMA      | 101.5                     |      | 265.5                 | 351                           | 22, 23<br>24, 25 |
| CP 0.1%   | 99                        |      | 250                   | 340                           | 26, 27<br>28     |
| CP 1.0%   | 95                        |      | 242.5                 | 340                           | 29               |
| DCP 0.1%  | 94                        |      | 245                   | 343                           | 30, 31           |
| DCP 1.0%  | 92                        |      | 230                   | 351                           | 32               |

\*\*\*\* Los resultados que aparecen en esta tabla, son valores promedio de varias curvas térmicas corridas para cada muestra.

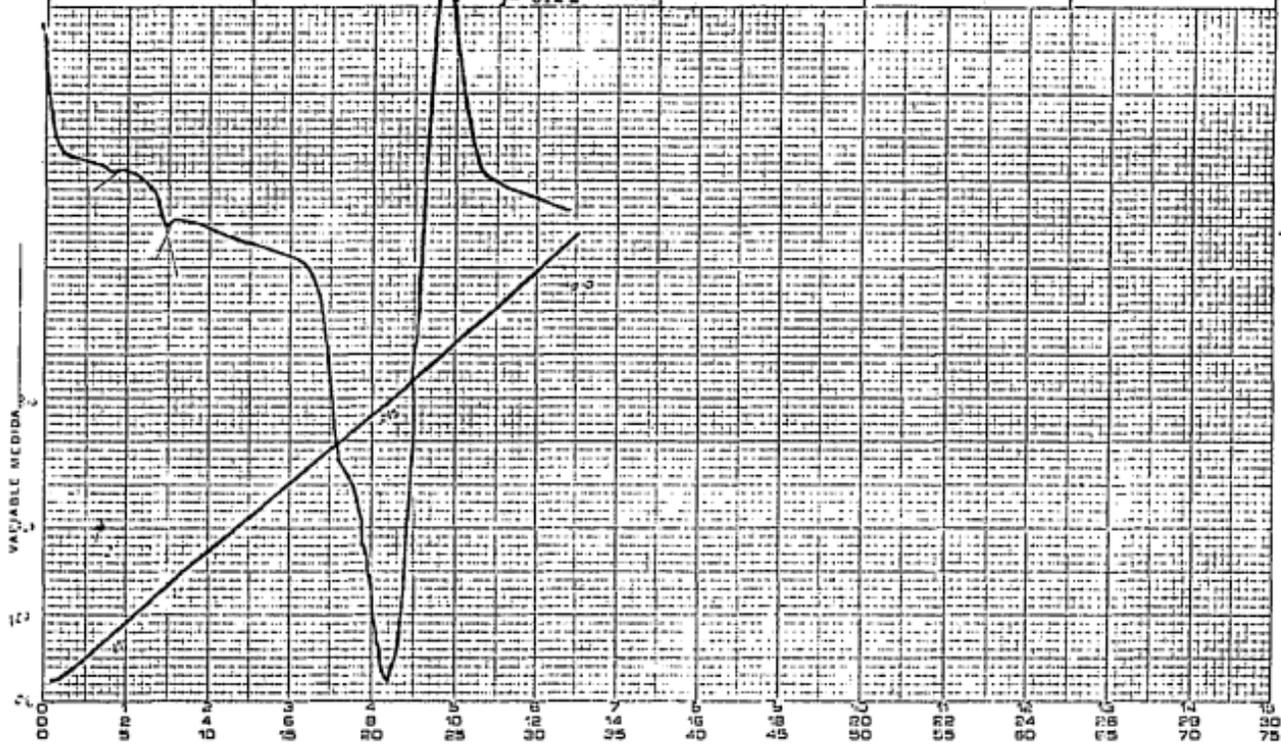
CORRIDA No. 22 ECHA 2  
 OPERADOR \_\_\_\_\_  
 MUESTRA PMMA  
 ATM. aire  
 VEL DE FLUJO \_\_\_\_\_

LJE-1  
 ESCALA 0C/pulg  
 VEL PROGRAMADA 20  
 CALENTAR ENFRIAR ISO.  
 CORRIMIENTO DE 0  
 BASE DE TIEMPO min/pulg 2

AID-COB  
 ESCALA 0C/pulg  
 Incal/seg/pulg 1  
 PESO 3.0  
 REFERENCIA VACIA

ATG  
 ESCALA mg/pulg  
 SUPRESION mg  
 PESO mg  
 CONST TIEMPO seg  
 $\sigma$  mg/min/pulg

$y = 0.2 \sqrt{100} \text{ } ^\circ\text{C/in}$



CONIDA #23, FECHA 2.7.2

OPERADOR

MUESTRA YMMIA

ATM aire la

VEL DE FLUID

UJE-1

ESCALA °C/pulg

VEL PROGRAMADA °C/min 20

CALENTAR ENFRIAR 150

CONTRINIENTO DE . . . D

BASE DE TIEMPO min/pulg 2

AID:EDB

ESCALA °C/pulg

Intens: g/pulg . . . 1

PE SO, mg . . . 2.2

REFERENCIA . . . varia

$$y = 0.2 - 100^{\circ}\text{C}/\text{in}$$

336

ESCALA °C/pulg

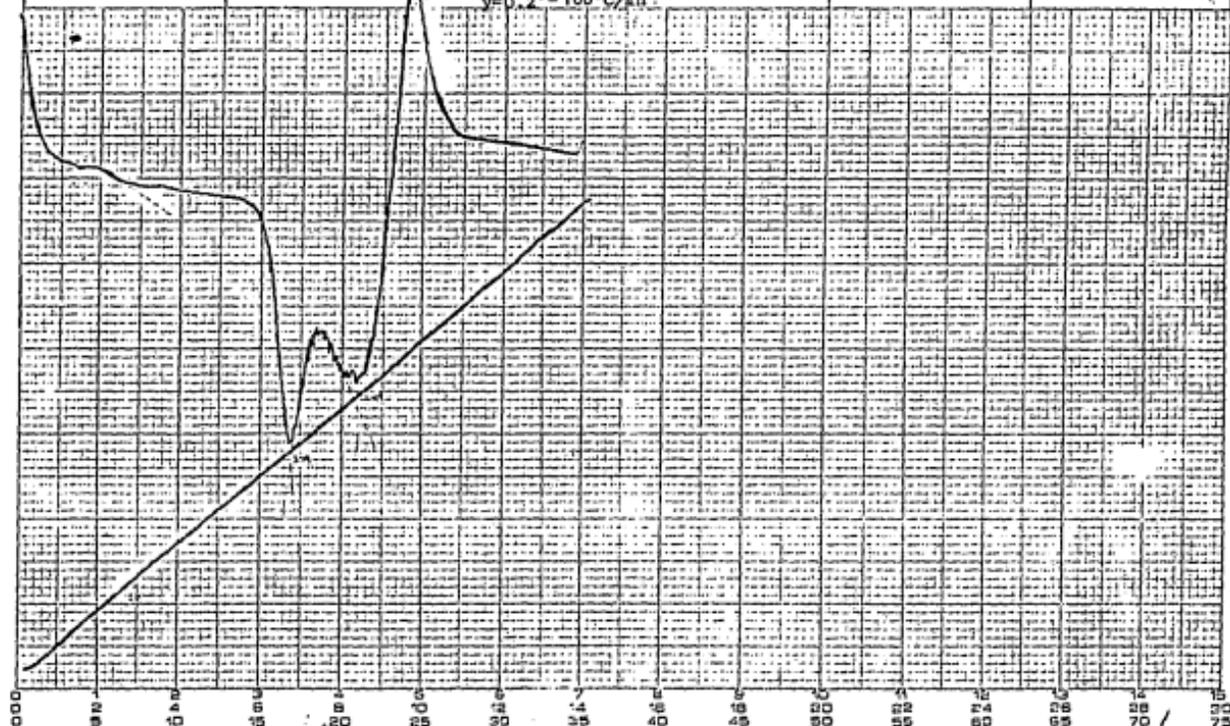
APRESION mg

PE SO mg

CONTA TIEMPO seg

VEL DE FLUID

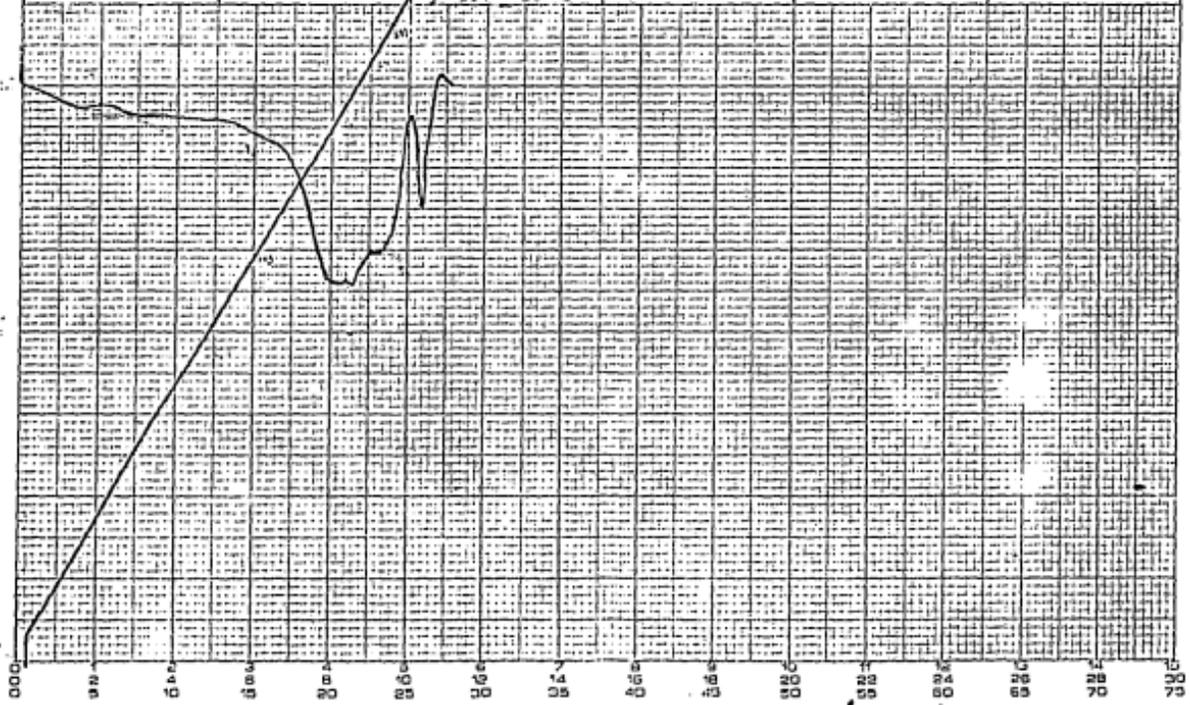
VARIABLE MEDIDA

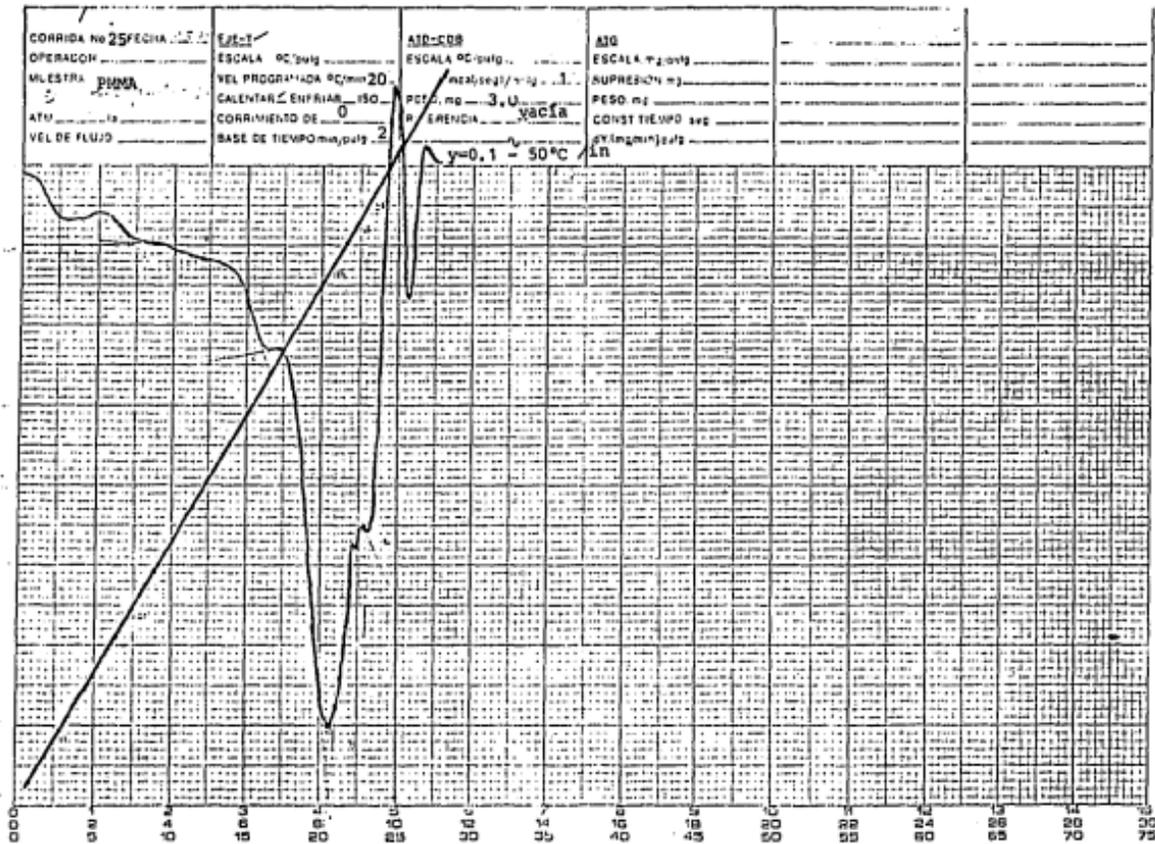


|                                           |                                                                                   |                               |                       |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| CORRIDA No. <u>24</u> FECHA <u>2-2-77</u> | EJE-T                                                                             | ATD-CDS                       | ATO                   |
| OPERADOR _____                            | ESCALA <u>CC/pulg</u>                                                             | ESCALA <u>°C/pulg</u>         | ESCALA <u>mg/pulg</u> |
| MUESTRA <u>PKHA</u>                       | VEL PROGRAMADA <u>CC/min 20</u>                                                   | <u>mcal/seg/pulg</u> <u>2</u> | SUPRESION <u>mg</u>   |
| <u>3</u> ( )                              | CALENTAR <input type="checkbox"/> ENFRIAR <input checked="" type="checkbox"/> ISO | PESO <u>mg</u> <u>3.0</u>     | PESO <u>mg</u>        |
| ATM <u>aire</u>                           | CORRIENTE DE <u>0</u>                                                             | REFERENCIA <u>vacía</u>       | TIEMPO <u>seg</u>     |
| VEL DE FLUJO _____                        | BASE DE TIEMPO <u>min/pulg</u> <u>2</u>                                           |                               | OXIM <u>min/pulg</u>  |

$\gamma = 0.1 \text{ W } 50 \text{ } ^\circ\text{C}$

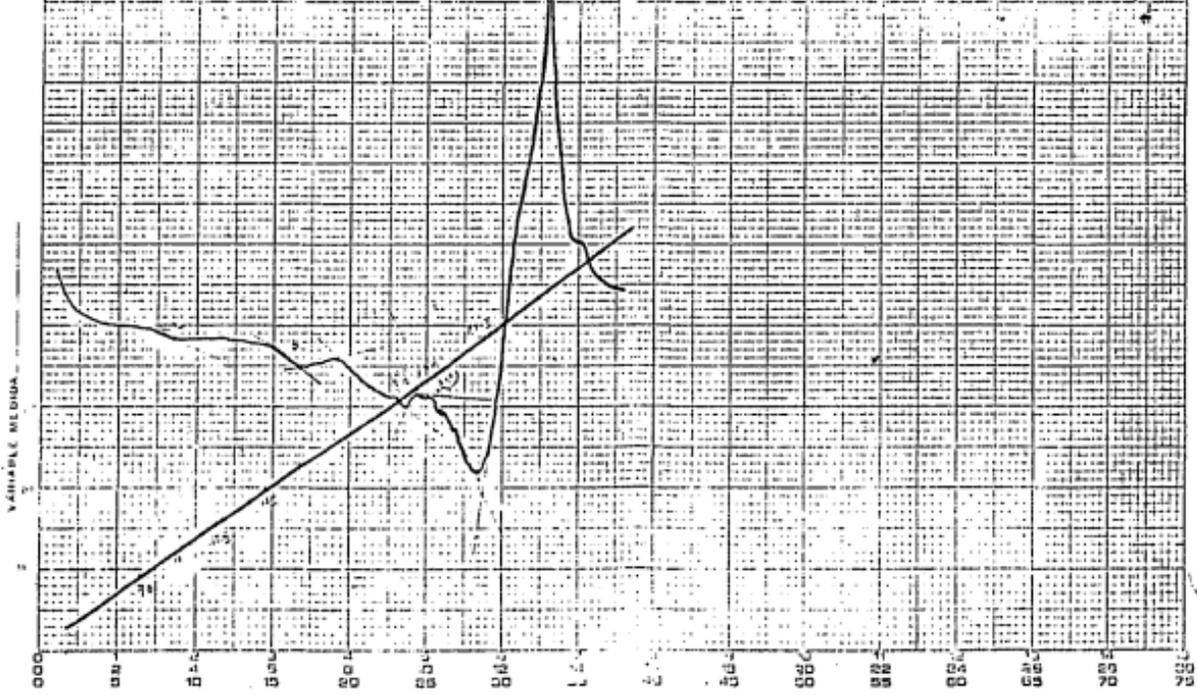
VARIABLE DE OXID.

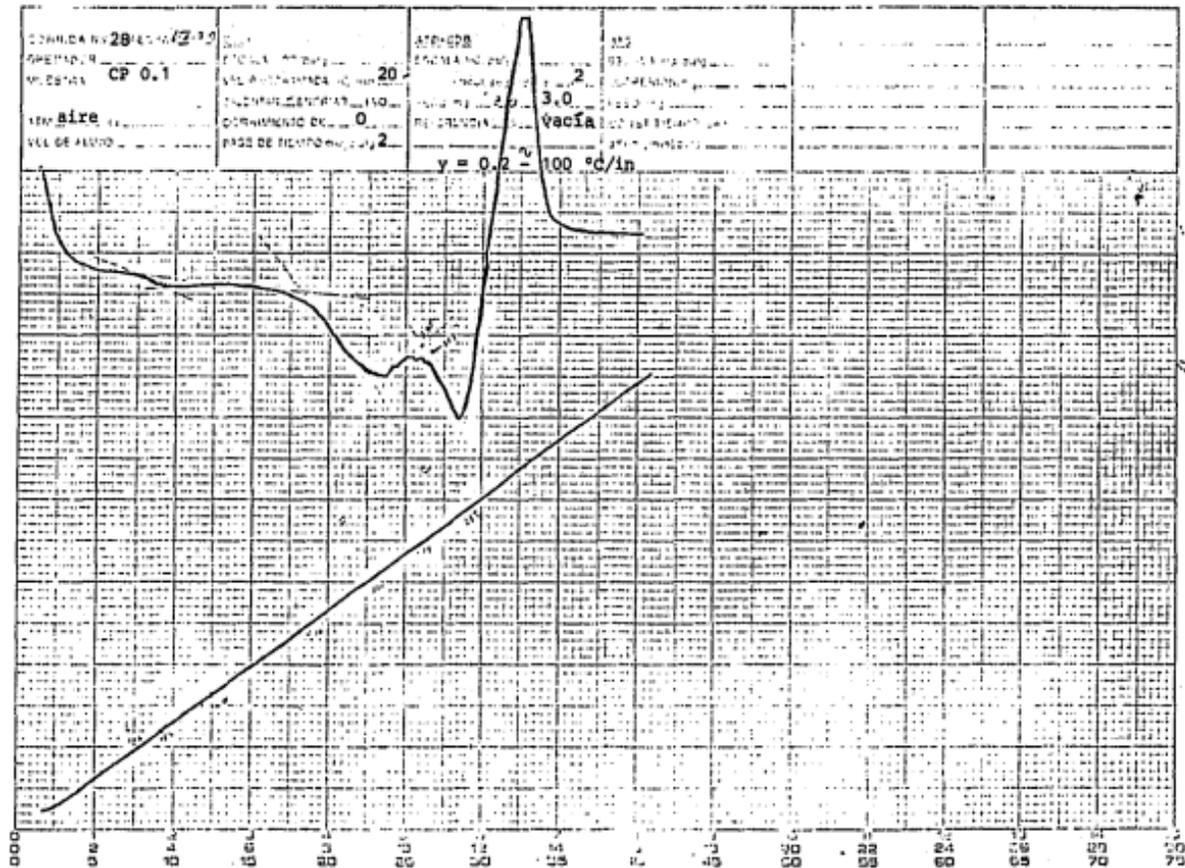






|                                                                                         |                                                                                                                                               |                                                                         |                                                            |                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------|
| OPERADOR _____<br>MUESTRA No. <b>CP 0.1%</b><br>VPM <u>aire</u><br>VOLUMEN FLUIDO _____ | CANTIDAD <b>3-30</b><br>SUCALIA <b>20</b><br>VOLUMEN FLUIDO <b>2</b><br>PAGAMENTO <b>0</b><br>CORRIMIENTO DE <b>2</b><br>BASE DE TIEMPO _____ | MUESTRO <b>vacía</b><br>METODO <b>2.5 mg</b><br>REFERENCIA <b>vacía</b> | No. _____<br>DIRECCION _____<br>CIUDAD _____<br>PAIS _____ | _____<br>_____<br>_____ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------|





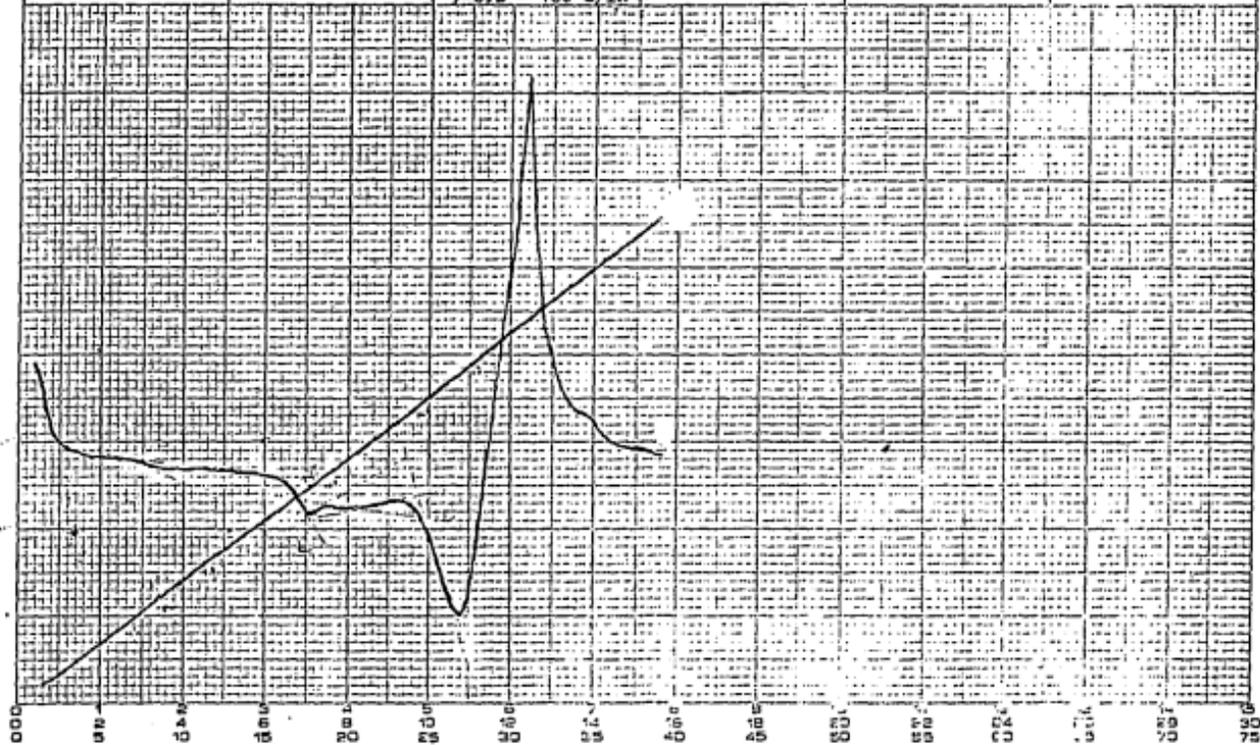
CORRIDA N.º 29 FECHA 7/11/68  
OPERADOR \_\_\_\_\_  
MUESTRA CP 1 1617  
ATM. 3100 ft  
VEL DE FLUJO \_\_\_\_\_

[u] [v]  
ESCALA OC/seg  
VEL PROGRAMADA OC/min 20  
CALLINAR ENFRIAR ISO \_\_\_\_\_  
CORRIENTE DE 0  
BASE DE TIEMPO min/seg

ANIL-CDB  
ESCALA OC/seg  
INCALOR seg/seg 2  
PESO mg 2.2 mg  
REFERENCIA vacía  
 $y=0.2 - 100^{\circ}\text{C/in}$

ATC  
ESCALA seg/seg  
SOLICITUD seg  
FILLO seg  
CONSTANTE seg  
DESCRIPCIÓN seg

VARIABLE MEDIDA

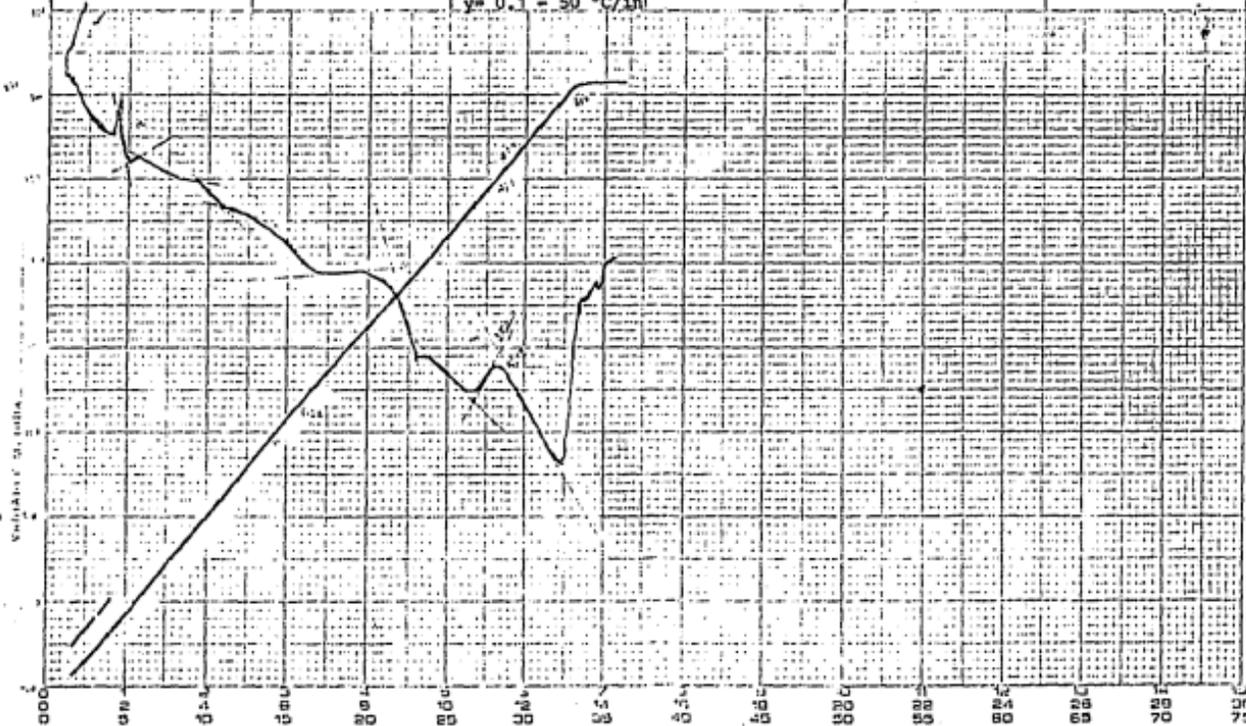


CORRIDA N.º 30 FECHA 13/11/41  
 OPERADOR \_\_\_\_\_  
 MUESTRA DCP 0.1%  
 ATM aire  
 VEL DE FLUJO \_\_\_\_\_

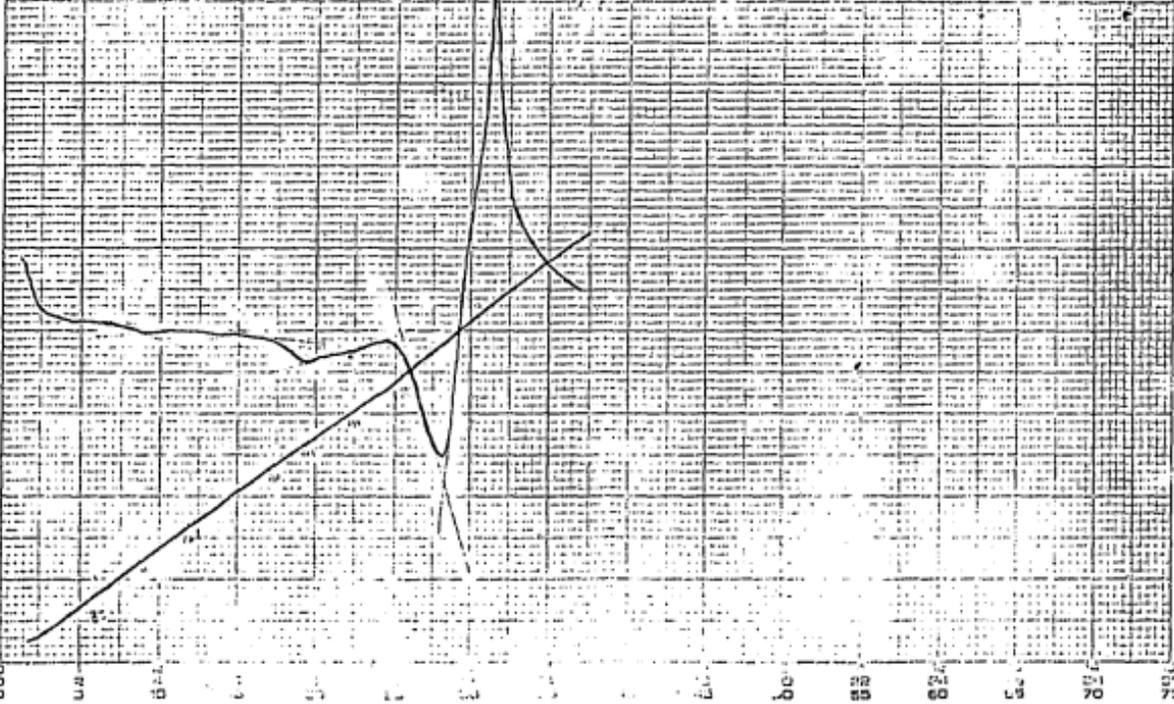
EJECI \_\_\_\_\_  
 ESCALA 0.1 pulg \_\_\_\_\_  
 VEL PROGRAMADA 20 cm/min  
 CALENTAR ENFRIAR 100 \_\_\_\_\_  
 COMPRIMIENTO DE 0 \_\_\_\_\_  
 BASE DE TIEMPO 2 \_\_\_\_\_

STR-CON  
 ESCALA 0.1 pulg \_\_\_\_\_  
 PESO 5.1 mg  
 REFERENCIA \_\_\_\_\_  
 ym 0.1 - 50 °C/in

ATG  
 ESCALA 0.1 pulg \_\_\_\_\_  
 PRESION 0.1 \_\_\_\_\_  
 PESO 0.1 \_\_\_\_\_  
 CONST TIEMPO 0.1 \_\_\_\_\_  
 ANOTACIONES \_\_\_\_\_

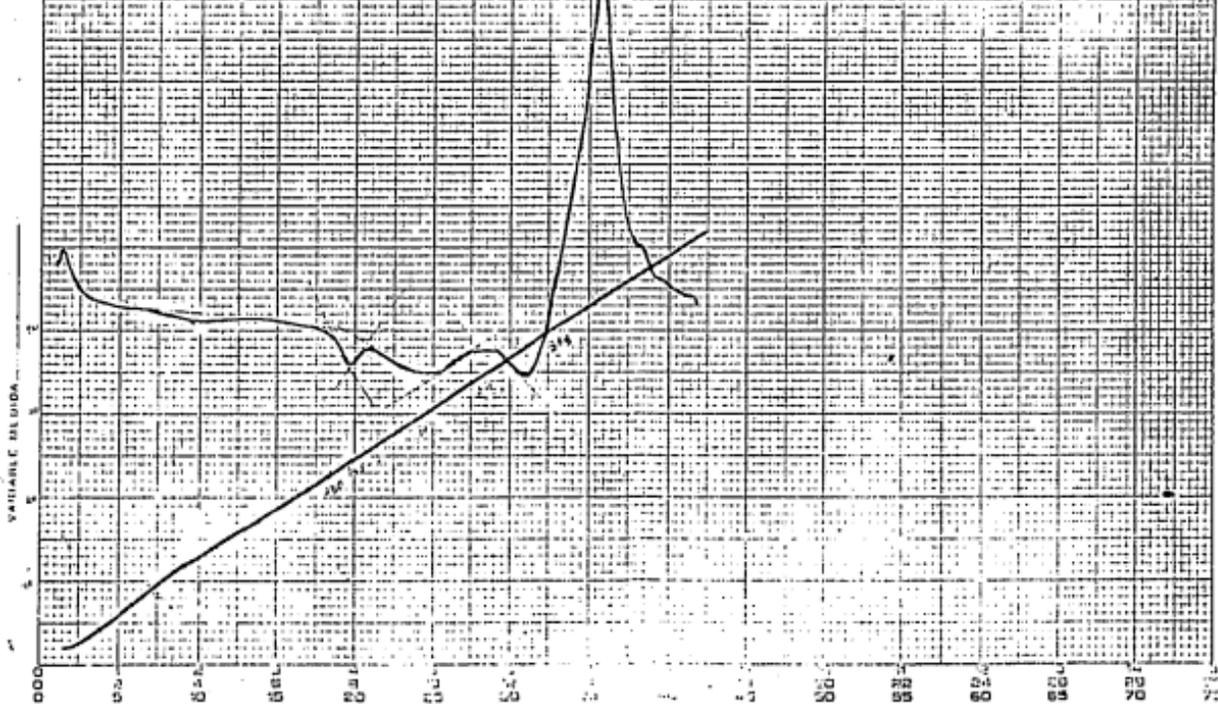


|                 |                |               |           |
|-----------------|----------------|---------------|-----------|
| NO. 317 62      | ESTADO         | PROYECTO      | FECHA     |
| INDICIA DCP 0.1 | PROFUNDIDAD 20 | VELOCIDAD 2.0 | CONDICION |
| ATM. aire       | ESTADO DE      | vacía         | TIPO DE   |
| VEL. LIND       | TIPO DE        |               |           |



|                                  |                       |                         |                   |
|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|
| 32<br>CORRIDA N. 32 FECHA 6-17-9 | TIPO                  | MI. DEBE                | OTRO              |
| DIR. PACHE                       | ESCALA 50, cm         | ESCALA 100 cm           | ESCALA 100 cm     |
| MUESTRA DCP 1.0 %                | VEL. PULSADA 20       | VELOCIDAD 2.2           | VELOCIDAD 2.2     |
| ATM. aire                        | INSTRUMENTO ENFRÍAN 0 | REPERICIA vacía         | CONST. TIEMPO seg |
| VEL. DE FLUJO                    | CONTRAVIENTO DE       | BASE DE TIEMPO min, seg | OTRO              |

y=0.2 -100°C/in



observó que conforme se agregó más CP y DCP al polímero, el decremento en las transiciones fué mayor.

#### 6.50 TERMOGRAVIMETRIA

Se realizó termogravimetría de las muestras del PMMA puro y del modificado con CP o DCP con el fin de poder obtener la siguiente información:

- a) Intervalos de temperatura en los que se modifica el peso de la sustancia.
- b) Por ciento en peso de la modificación sufrida por la sustancia.
- c) LA variación del peso en función del tiempo ( $dw/dT$ )

En cada corrida se obtuvieron simultáneamente dos tipos de curvas, la termogravimétrica ( curva superior) y la derivada de la curva termogravimétrica (curva inferior), conocida como curva termogravimétrica derivativa (42).

La primera permite determinar en que transiciones térmicas hay variación de peso, la segunda, la variación del peso en función del tiempo a una cierta temperatura, esta curva también puede coadyuvar a la determinación de los intervalos de temperatura en los que varía el peso de la muestra. Si para determinar la variación de peso se utiliza la curva termogravimétrica, simplemente se localiza la región donde empieza a variar la pendiente de dicha curva, leyéndose la temperatura donde se inicia dicho cambio en °C, en las abcisas. Si se utiliza la curva de la termogravimetría derivativa, se registran las temperaturas en donde dicha curva tiene puntos de inflexión y un máximo, leyéndose nuevamente la temperatura en las abcisas.

El porciento de pérdida en peso de la modificación sufrida por la sustancia se determina midiendo la distancia en pulgadas (in) entre las abcisas y la curva termogravimétrica, distancia que luego se multiplica por la escala usada en mg/in, para posteriormente compararla con el valor inicial del peso.

La variación del peso en función del tiempo se determina midiendo a una cierta temperatura, la altura en pulgadas de la curva termogravimétrica derivativa, la cual se multiplica por el valor de la escala usada en (mg/min).

Se presentan en las tablas 6.52 y 6.53 los resultados obtenidos. En la tabla 6.51 se presentan los valores de algunas de las temperaturas de transición de las sustancias utilizadas en este trabajo, pero puras.

#### 6.51 CONCLUSIONES

DISCUSION DE LA TABLA 6.52

Se reporta en la bibliografía (55), la curva de TG y la curva de DTG del PMMA, curvas realizadas con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min (Ver curvas superior e inferior N °33)

En la curva de TG se observan dos zonas de variación de peso, una de 110 a 280 °C y otra de 280 a 420 °C. Por medio del acoplamiento de un espectrógrafo de masas a la termobalanza, se ha podido determinar, que ambas zonas corresponden a la degradación del PMMA, donde el principal producto de degradación es el MMA.

En la curva de DTG se observan máximos en 170 °C y 368 °C, estos máximos corresponden a las temperaturas en donde la velocidad de pérdida del peso es mayor.

En la curva de TG obtenida para el PMMA sintetizado en el laboratorio ( Ver curva superior N ° 34), se produjo un decremento en el peso del PMMA, prácticamente continuo, en el intervalo de 110 a 440 °C.

En su curva de DTG (Ver curva inferior N ° 34) se observan máximos a 290 °C y otro en 387 °C.

La diferencia en el comportamiento térmico entre el PMMA reportado y el sintetizado, puede deberse a que la curva de TG y la de DTG se realizaron a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, mientras que el que se sintetizó, se corrió con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Como se cita en la bibliografía (44), la velocidad de calentamiento afecta la temperatura a la cual empieza y termina cualquier evento térmico, así como la velocidad con la que el fenómeno se realiza, por ejemplo, para una reacción endotérmica, si  $t_i$  es la temperatura con la que se inicia una transición y  $t_f$  es la temperatura con la que se completa

$$(t_f)_r > (t_f)_l \quad (a)$$

$$(t_i)_r > (t_i)_l \quad (b)$$

$$(t_f - t_i)_r > (t_f - t_i)_l \quad (c)$$

donde los subíndices r y l, se refieren a velocidades de calentamiento rápidas y lentas, respectivamente.

La fórmula (b) muestra que para una reacción a una velocidad muy lenta de calentamiento,  $t_i$  tendrá un valor mucho menor que el observado si se realiza a una velocidad mayor.

Si se analiza la tabla 6.52, se podrá observar, que los valores de las temperaturas donde una transición térmica se inicia y termina son menores cuando la velocidad de calentamiento es de 1 °C/min (reportado) que cuando se usa la velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

En las curvas termogravimétricas de CP 0.1% (curva superior N °35) y de CP 1.0% (curva superior N °36), se observó que la pérdida de peso se inicia a una temperatura inferior al PMMA puro, que como éste, dicha pérdida es prácticamente continua hasta la completa descomposición del material a 440 °C.

En las curvas de DTG de CP 0.1% (curva inferior N °35) y de CP 1.0% (curva inferior N °36), se distinguieron cuatro intervalos, el primero (de 37 a 110 °C para el CP 1.0% y de 45 a 120 °C para el CP 0.1%) se desprende el ciclopentadieno y el monómero residual de MMA. En el segundo intervalo (de 122 a 225 °C para CP 1.0% y 135 a 223 °C para el CP 0.1%), se produce un máximo alrededor de 180 °C que probablemente se deba al desprendimiento de una contaminación ligera de DCP, además el PMMA se empieza a descomponer, descomposición que continúa en el tercer intervalo (225 a 318 °C para CP 1.0% y 221 a 320 °C) y termina en el cuarto (320 a 440 °C para CP 0.1% y 318 a 440 °C para CP 1.0%).

En las curvas de TG correspondientes al DCP 1.0% (curva superior N °38) y al DCP 0.1% (curva superior N °37) se observó un comportamiento similar al de las muestras con ciclopentadieno, ya que se produce una pérdida de peso que se inicia desde 32.5 °C para el DCP 1.0% y 49 °C para el DCP 0.1%, pérdida que es prácticamente continua hasta 440 °C, que es donde se produce la completa descomposición del material.

En las curvas de DTG del DCP 1.0% y 0.1% (curva inferior N °38 y 37 respectivamente), se observaron nuevamente cuatro intervalos, en el primero (32.5 a 120 °C para DCP 1.0% y 49 a 105 °C para DCP 0.1%) se produce la liberación de monómero residual, además hay desprendimiento de CP que se encuentra como contaminación, en el segundo intervalo (130 a 225 °C para DCP 1.0% y 125 a 210 °C para DCP 0.1%) se desprende a 180 °C díciclopentadieno, donde se observa un máximo y continúa el PMMA descomponiéndose, en el tercer intervalo (230 a 321 °C para el DCP 1.0% y 215 a 305 °C para DCP 0.1%) el PMMA continúa descomponiéndose, descomposición que se completa durante el cuarto intervalo (321 a 430 °C para el DCP 1.0% y 305 a 440 °C para el DCP 0.1%).

#### DISCUSION DE LA TABLA 6.53

En la tabla se hace una comparación de los porcentajes de pérdida en peso y de la  $dw/dT$  obtenidos para todas las muestras a una misma temperatura, observándose lo siguiente:

A 70 °C, el PMMA no tiene ningún cambio, a diferencia de las otras muestras de PMMA modificado con los dienos, en las cuales ya se produce un decremen-

to en el peso, que es directamente proporcional a la cantidad del dieno adicionado. La  $\frac{dw}{dt}$ , en este caso tienen valores muy similares para las muestras del PMMA modificado con CP o DCP.

Para las otras temperaturas ( 180, 285 y 370 °C ), tanto el PMMA pu ro como el PMMA modificado con dichos dienos, presentaron pérdidas de peso que fueron mayores conforme aumentó la temperatura. Con respecto a la  $\frac{dw}{dt}$ , se obser vó que aumentó de una manera directamente proporcional con la temperatura.

Comparando los valores de cada grupo a una cierta temperatura, se observó que tanto el porcentaje de pérdida en peso así como  $\frac{dw}{dt}$  variaron direc tamente proporcional con la cantidad de dieno adicionado.

Resumiendo se puede decir, que se observó que el porcentaje de pérdida en peso y la  $\frac{dw}{dt}$  varían de una manera directamente proporcional con la temperatura y con la cantidad de ciclopentadieno y dicitopentadieno adicionados en cada caso.

TABLA # 6.51, (50), (57)

| SUSTANCIA                 | tg( °C ) | tf( °C ) | teb( °C )     |
|---------------------------|----------|----------|---------------|
| Ciclopentadieno           |          | -97.2    | 40 (760)      |
| Dicitopentadieno          |          | 32.0     | 170 (760)     |
| Metacrilato de metilo     |          | -48.0    | 100-101 (760) |
| Polimetacrilato de metilo | 115      | >200.0   |               |

TABLA # 6.52

| SUSTANCIA | N °DE INTERVALO | INTERVALOS DE PERDIDA DE PESO ( °C ) |      |       | N° DE CURVA    |
|-----------|-----------------|--------------------------------------|------|-------|----------------|
|           |                 | ti *                                 | tm** | tf*** |                |
| PMMA      | 1°              | 100                                  | 170  | 280   | Reportada (44) |
|           | 2°              | 280                                  | 368  | 420   |                |
| PMMA      | 1°              | 110                                  | 290  |       | 34             |
|           | 2°              | 290                                  | 387  | 440   |                |
| CP 0.1%   | 1°              | 45                                   | 70   | 120   | 35             |
|           | 2°              | 135                                  | 170  | 223   |                |
|           | 3°              | 221                                  | 285  | 320   |                |
|           | 4°              | 320                                  | 383  | 440   |                |
| CP 1.0%   | 1°              | 37                                   | 60   | 110   | 36             |
|           | 2°              | 122                                  | 180  | 225   |                |
|           | 3°              | 225                                  | 287  | 318   |                |
|           | 4°              | 318                                  | 376  | 440   |                |
| DCP 0.1%  | 1°              | 49                                   | 65   | 105   | 37             |
|           | 2°              | 125                                  | 186  | 210   |                |
|           | 3°              | 215                                  | 282  | 305   |                |
|           | 4°              | 305                                  | 380  | 440   |                |
| DCP 1.0%  | 1°              | 32,5                                 | 52,5 | 120   | 38             |
|           | 2°              | 130                                  | 172  | 225   |                |
|           | 3°              | 230                                  | 290  | 321   |                |
|           | 4°              | 321                                  | 373  | 430   |                |

ti\* : temperatura donde se inicia la variación de peso

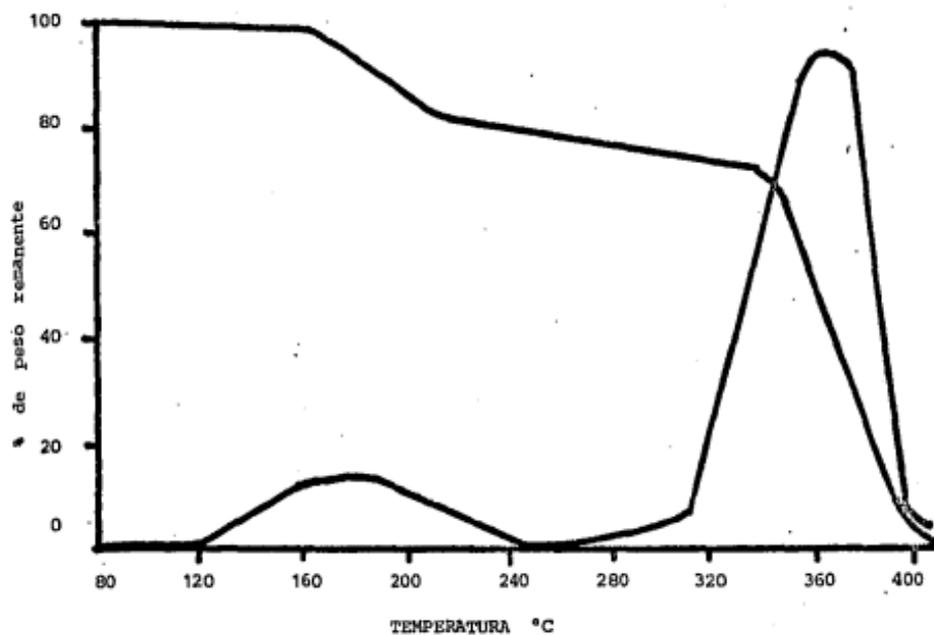
tm\*\* : temperatura donde  $dW/dT$  es máxima

tf\*\*\* : temperatura donde finaliza la variación de peso.

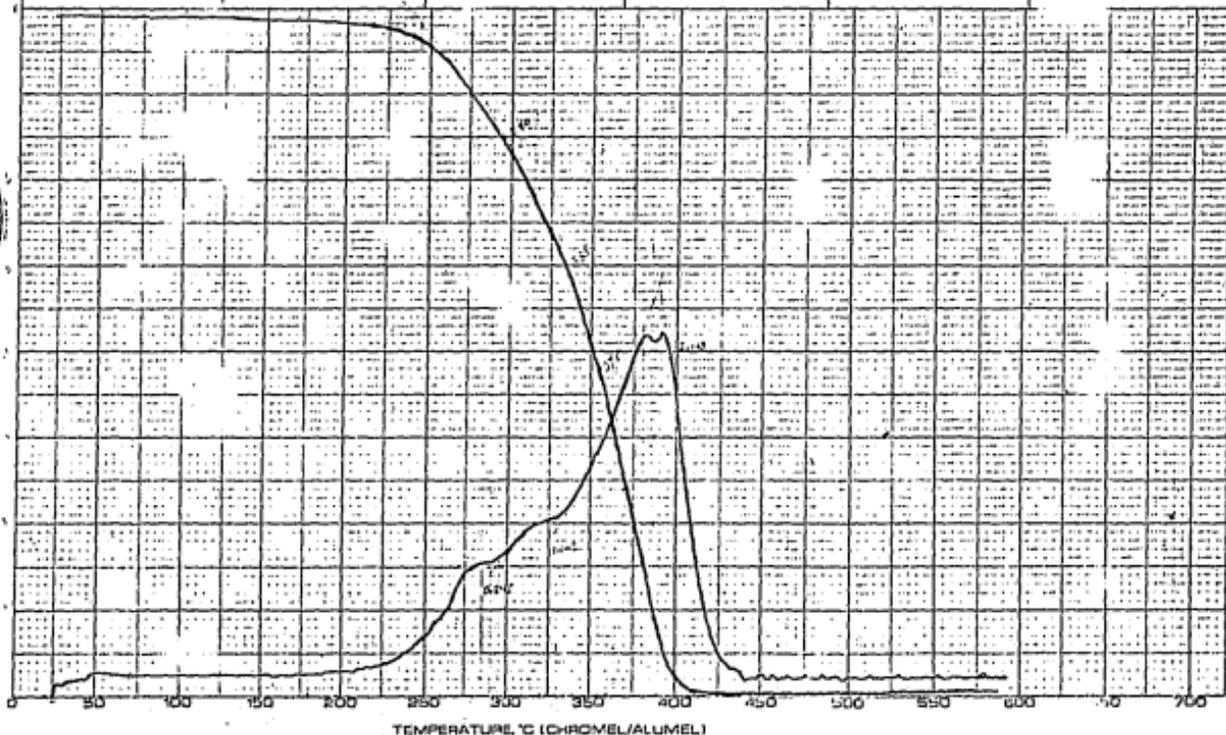
TABLA #.6.53

| TEMPERATURA ( °C ) | SUSTANCIA | % EN PERDIDA DE PESO TOTAL | dw/dT (mg/min) |
|--------------------|-----------|----------------------------|----------------|
| 70                 | PMMA      | 0                          | 0              |
|                    | CP 0.1%   | 0.13                       | 0.030          |
|                    | CP 1.0%   | 0.49                       | 0.030          |
|                    | DCP 0.1%  | 0.13                       | 0.030          |
|                    | DCP 1.0%  | 0.27                       | 0.076          |
| 180                | PMMA      | 0.75                       | 0.002          |
|                    | CP 0.1%   | 1.39                       | 0.060          |
|                    | CP 1.0%   | 1.98                       | 0.080          |
|                    | DCP 0.1%  | 1.52                       | 0.080          |
|                    | DCP 1.0%  | 1.91                       | 0.090          |
| 285                | PMMA      | 14.66                      | 0.302          |
|                    | CP 0.1%   | 23.07                      | 1.000          |
|                    | CP 1.0%   | 28.80                      | 1.100          |
|                    | DCP 0.1%  | 22.33                      | 1.020          |
|                    | DCP 1.0%  | 23.28                      | 1.500          |
| 370                | PMMA      | 69.65                      | 0.840          |
|                    | CP 0.1%   | 72.02                      | 1.470          |
|                    | CP 1.0%   | 86.75                      | 1.210          |
|                    | DCP 0.1%  | 79.19                      | 1.860          |
|                    | DCP 1.0%  | 82.19                      | 1.360          |

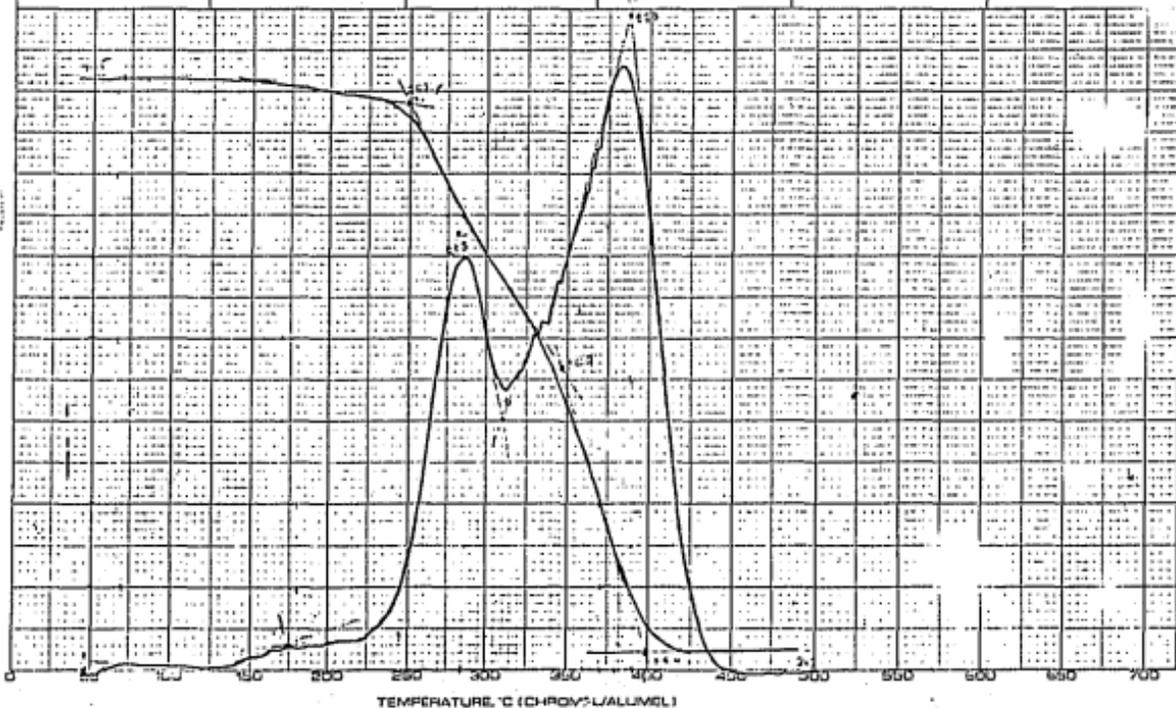
CURVA # 33



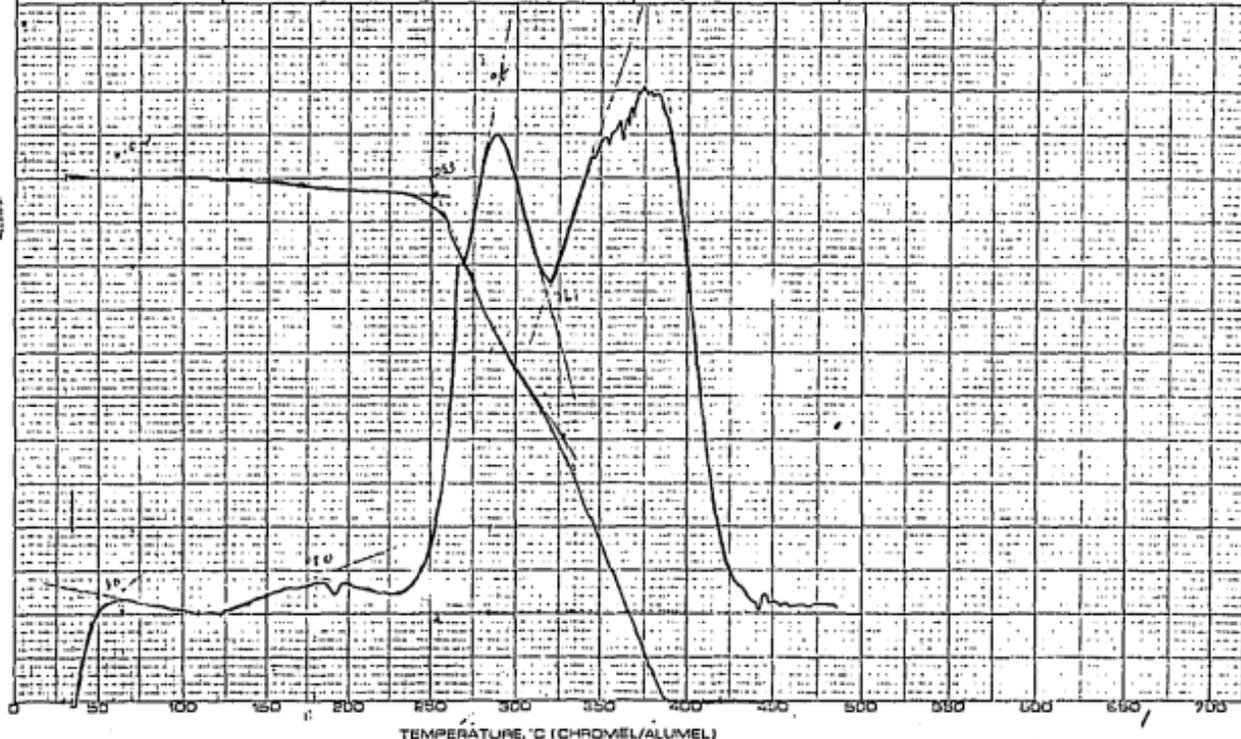
|                       |                        |                          |                            |                          |
|-----------------------|------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
| RUN NO 34 DATE 7/2/50 | T-AXIS<br>HE °C/min 30 | DTA-DSC<br>SCALE °C/in   | TGA<br>SCALE mg/in 1.0 / 0 | TMA<br>SCALE, mil/in     |
| OPERATOR              | CO. RATE, °C/min 20    | (mcal/sec)/in            | SUPPRESSION, mg            | MODE                     |
| SAMPLE: PMMA          | HEAT COOL ISO          | WEIGHT, mg               | WEIGHT, mg 7.97            | SAMPLE SIZE              |
| ATM. N <sub>2</sub>   | SHIFT, in 2            | REFERENCE N <sub>2</sub> | TIME CONST., sec           | LOAD, g                  |
| FLOW RATE 6 cc/min    |                        |                          | dy, (mg/min)/in 0.5        | dy, (10X), (mils/min)/in |



|                                      |                             |                                |                            |                         |
|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| RUN NO. <u>35</u> DATE <u>7-7-77</u> | T-AXIS                      | DTA-DSC                        | TGA                        | TMA                     |
| OPERATOR                             | SCALE, °C/in <u>50</u>      | SCALE, °C/in                   | SCALE, mg/in <u>1.0</u>    | SCALE, mils/in          |
| SAMPLE                               | PRGR RATE, °C/min <u>20</u> | (mcal/cool)/in                 | SUPPRESSION, mg            | MODE                    |
| CP. 1                                | HEAT, COOL, ISO             | WEIGHT, mg                     | WEIGHT, mg <u>7.15</u>     | SAMPLE SIZE             |
| ATM. <u>N<sub>2</sub></u>            | SHIFT, in                   | REFERENCE <u>N<sub>2</sub></u> | TIME CONST. sec.           | LOAD, g.                |
| FLOW RATE <u>5.00</u> cc/min         |                             |                                | CV, (mg/min)/in <u>0.2</u> | CV, (°DX) (mils/min)/in |



|                        |                        |                          |                     |                                |
|------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------------|
| RUN NO 36 DATE 7/11/77 | <b>T-AXIS</b>          | <b>DTA-DSC</b>           | <b>TGA</b>          | <b>TMA</b>                     |
| OPERATOR               | SCALE, °C/in 30'       | SCALE, °C/in             | SCALE, mg/in 1.0    | SCALE, $\mu\text{m}/\text{in}$ |
| SAMPLE: CP 1           | PROG. RATE, °C/min 20' | (mcs/sec)/in             | SUPPRESSION, mg     | MODE                           |
| ATM. N <sub>2</sub>    | HEAT COOL 150          | WEIGHT, mg               | WEIGHT, mg 6.04     | SAMPLE SIZE                    |
| FLOW RATE 5 CC/MIN     | SHIFT, in 0            | REFERENCE N <sub>2</sub> | TIME CONST, sec     | LOAD, g                        |
|                        |                        |                          | dy, (mg/min)/in 0.2 | dy, (10X), (mg/min)/in         |



RUN NO 37, DATE 11-17-77  
 OPERATOR  
 SAMPLE: DCP .1  
 ATM N<sub>2</sub>  
 FLOW RATE 5 cc/min

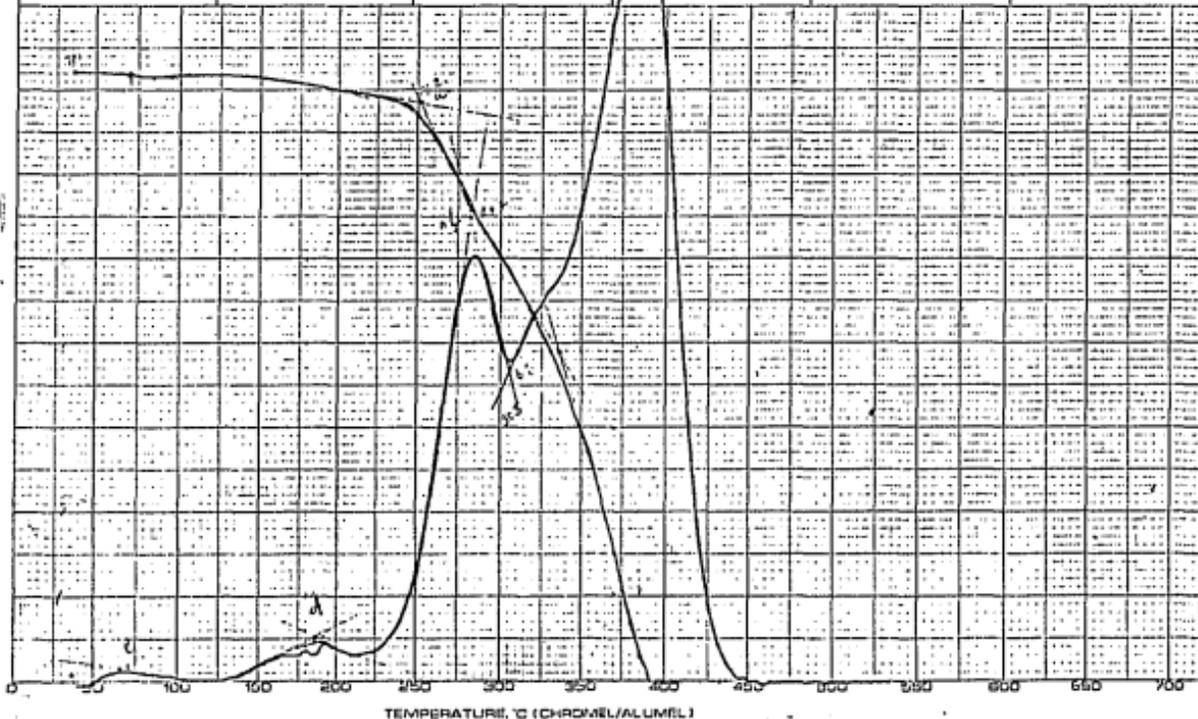
**T-AXIS**  
 SCALE, °C/in 30  
 PROG. RATE, °C/min 20  
 HEAT, C.COO, ISO  
 SHFT, in 0.2

**DTA-DSC**  
 SCALE, °C/in  
 (mcal/sec)/in  
 WEIGHT, mg  
 REFERENCE

**TGA**  
 SCALE, mg/in 1.0  
 SUPPRESSION, mg  
 WEIGHT, mg 7.21  
 TIME CONST, sec  
 dY, (mg/min)/in 0.2

**TMA**  
 SCALE, mils/in  
 MODE  
 SAMPLE SIZE  
 LOAD, g  
 dY, (10X), (mils/min)/in

T<sub>0</sub> 152  
 T<sub>0.5</sub> 165  
 T<sub>1</sub> 238



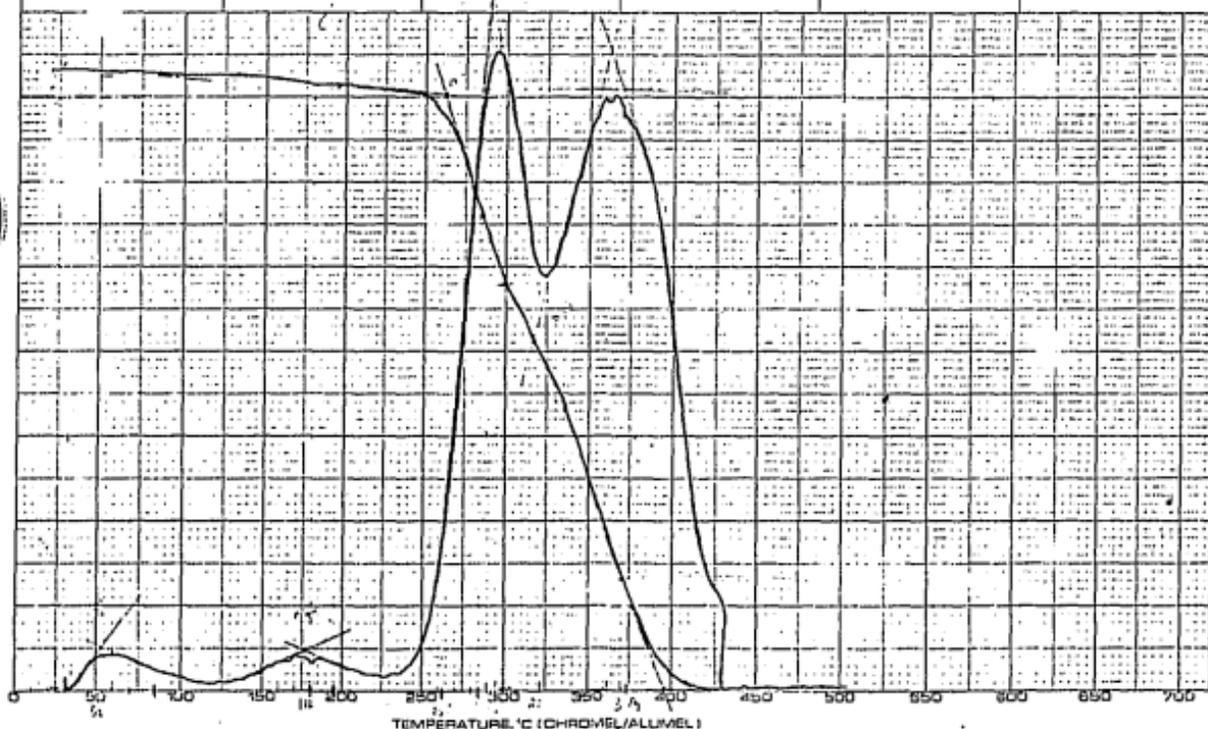
PART NO. 99088

 RUN NO. 38 DATE: 11/11/61  
 OPERATOR: \_\_\_\_\_  
 SAMPLE: \_\_\_\_\_  
 DCP 1  
 ATM N<sub>2</sub>  
 FLOW RATE 5cc/min

 T-AXIS  
 SCALE, °C/in. 30  
 PROG. RATE, °C/min. 20  
 HEAT, COOL ISO  
 SHIFT, in 0

 DTA-OSC  
 SCALE, °C/in. \_\_\_\_\_  
 (meat/sec)/in. \_\_\_\_\_  
 WEIGHT, mg \_\_\_\_\_  
 REFERENCE \_\_\_\_\_

 TGA ✓  
 SCALE, mg/in. 1.0  
 SUPPRESSION, mg \_\_\_\_\_  
 WEIGHT, mg 7.3  
 TIME CONST., sec \_\_\_\_\_  
 dT/dm/min/in. 0.2

 TMA  
 SCALE, mls/in. \_\_\_\_\_  
 MODE \_\_\_\_\_  
 SAMPLE SIZE \_\_\_\_\_  
 LOAD, g \_\_\_\_\_  
 dV/(10X1) mls/ml/in. \_\_\_\_\_


## 6.6 PRUEBAS MECANICAS

En esta sección se presenta un análisis de los resultados obtenidos por medio de los ensayos de tensión, flexión y dureza, pruebas que además de determinar la variación del comportamiento mecánico del PMMA modificado con el CP y DCP con respecto al PMMA puro, contribuyeron a esclarecer el papel que estos desempeñan al ser adicionados a dichos polímeros.

### 6.61 ENSAYE DE DUREZA

Se presenta la tabla 6.61, con los resultados obtenidos en el ensayo de dureza. La tabla proporciona la siguiente información:

| N° DE COLUMNA | TIPO DE INFORMACION                                                                                                        |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1             | N° de ensayos realizados por cada composición                                                                              |
| 2,3,4,5,6.    | Se dan los valores de penetración y dureza ( esta expresada en el número $\alpha$ de dureza pra cada composición ensayada. |

En los últimos tres renglones de cada columna, se encuentran los valores de la media ( $\bar{X}$ ), desviación estándar (S) y del coeficiente de variación(c.v.) para cada grupo de resultados experimentales obtenidos.

#### METODO DE CALCULO DE LOS PARAMETROS DE LA TABLA

| PARAMETRO                       | METODO DE CALCULO                                               |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Penetración                     | Directamente del aparato                                        |
| N ° $\alpha$ de dureza Rockwell | $\alpha = 150 - \text{Penetración}$                             |
| Media ( $\bar{X}$ )             | $\bar{X} = \frac{\sum (X_i N_i)}{N}$                            |
| Desviación estándar (S)         | $S = \left[ \frac{1}{N-1} \sum (X_i - \bar{X})^2 \right]^{1/2}$ |

### 6.612 DISCUSION DE RESULTADOS.

Como puede observarse, tanto los valores de desviación estándar como los valores del coeficiente de variación, son reducidos, para el primer caso este resultado significa que no hay casi dispersión de valores con respecto a la media, en el segundo implica que los valores experimentales se controlaron durante todo el desarrollo de las pruebas, por lo que los resultados son confiables.

El PMMA puro resultó ser el material más duro ( $\alpha = 20$ ), dureza que disminuyó de una manera directamente proporcional con la cantidad del dieno agregado en cada composición ( CP 0.1%  $\alpha = 15$ , CP 1.0%  $\alpha = 10$ , DCP 0.1%  $\alpha = 15$ , DCP 1.0%  $\alpha = 9$ ).

Este comportamiento se puede explicar de la siguiente manera:

La resistencia a la deformación local concentrada en un volumen muy reducido, está directamente relacionada con la magnitud de las fuerzas de Van der Waals, que existen entre las moléculas del material. El PMMA puro presenta una cierta resistencia a esa deformación, lo que refleja la magnitud de las fuerzas de Van der Waals existentes entre sus moléculas. Al agregar CP o DCP estas fuerzas disminuyen, debido a que las moléculas de estos dienos aumentan la distancia entre las moléculas del polímero al acomodarse, por lo que entre mayor sea la cantidad del dieno agregado, mayor será el distanciamiento intermolecular y por lo tanto mayor será la disminución en la dureza, con respecto al material original.

TABLA # 6.61

## TABLAS DE DUREZA ROCKWELL

(ASTM D 785-65)

## PROCEDIMIENTO B

| No DE<br>ENSAYOS | PMMA        |              | CP 0.1%     |              | CP 1.0%     |              | DCP 0.1%    |              | DCP 1.0%    |         |
|------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|---------|
|                  | PENETRACION | #a DE DUREZA | PENETRACION | #a DURE |
| 1                | 138         | 22           | 130         | 20           | 136         | 14           | 136         | 14           | 132         | 18      |
| 2                | 128         | 22           | 135         | 15           | 141         | 9            | 143         | 7            | 136         | 14      |
| 3                | 128         | 22           | 130         | 20           | 138         | 12           | 134         | 16           | 143         | 7       |
| 4                | 132         | 18           | 132         | 18           | 144         | 6            | 134         | 16           | 139         | 11      |
| 5                | 131         | 19           | 135         | 15           | 135         | 15           | 130         | 20           | 139         | 11      |
| 6                | 136         | 14           | 135         | 15           | 134         | 16           | 132         | 18           | 139         | 11      |
| 7                | 128         | 22           | 134         | 16           | 134         | 16           | 132         | 18           | 139         | 11      |
| 8                | 135         | 15           | 135         | 15           | 135         | 15           | 132         | 18           | 140         | 10      |
| 9                | 130         | 20           | 133         | 17           | 130         | 20           | 139         | 11           | 139         | 11      |
| 10               | 128         | 22           | 137         | 13           | 135         | 15           | 127         | 23           | 137         | 13      |
| 11               | 128         | 22           | 131         | 19           | 136         | 14           | 140         | 10           | 139         | 11      |
| 12               | 126         | 24           | 132         | 18           | 142         | 8            | 132         | 18           | 138         | 12      |
| 13               | 128         | 22           | 138         | 12           | 142         | 8            | 136         | 14           | 136         | 14      |
| 14               | 128         | 22           | 137         | 13           | 135         | 15           | 139         | 11           | 139         | 11      |
| 15               | 130         | 20           | 136         | 14           | 136         | 14           | 136         | 14           | 141         | 9       |
| 16               | 135         | 15           | 136         | 14           | 141         | 9            | 136         | 14           | 144         | 6       |
| 17               | 126         | 24           | 136         | 14           | 140         | 10           | 140         | 10           | 143         | 7       |
| 18               | 132         | 18           | 135         | 15           | 144         | 6            | 137         | 13           | 134         | 6       |
| 19               | 127         | 23           | 135         | 15           | 140         | 10           | 136         | 14           | 150         | 0       |
| 20               | 128         | 22           | 134         | 16           | 141         | 9            | 134         | 16           | 144         | 6       |
| 21               | 133         | 17           | 134         | 16           | 141         | 9            | 133         | 17           | 138         | 12      |
| 22               | 131         | 19           | 130         | 20           | 142         | 8            | 137         | 13           | 143         | 7       |
| 23               | 128         | 22           | 138         | 12           | 142         | 8            | 136         | 14           | 153         | -3      |
| 24               | 128         | 22           | 138         | 12           | 139         | 11           | 134         | 16           | 148         | 2       |
| 25               | 134         | 16           | 134         | 16           | 142         | 8            | 131         | 19           | 144         | 6       |
| 26               | 128         | 22           | 133         | 17           | 138         | 12           | 131         | 19           | 135         | 15      |
| 27               | 132         | 18           | 137         | 13           | 136         | 14           | 139         | 11           | 147         | 3       |
| 28               | 131         | 19           | 133         | 17           | 136         | 14           | 142         | 8            | 148         | 2       |
| 29               | 130         | 20           | 133         | 17           | 142         | 8            | 137         | 13           | 147         | 3       |
| 30               | 130         | 20           | 137         | 13           | 139         | 11           | 137         | 13           | 136         | 14      |
| X                | 130         | 20           | 135         | 15           | 140         | 10           | 135         | 15           | 141         | 9       |
| S                | 3.3         | 3.3          | 3.2         | 3.2          | 3.9         | 3.9          | 3.7         | 3.7          | 5.1         | 5.1     |
| C.V.             | 2.6         | 2.6          | 2.4         | 2.4          | 2.8         | 2.8          | 2.7         | 2.7          | 3.6         | 3.6     |

136

6.62 ENSAYE POR TENSION.

A continuación se da la tabla #6.62, con los resultados obtenidos en el ensaye por tensión. Esta tabla proporciona la siguiente información:

| Nº DE COLUMNA | TIPO DE INFORMACION                                       |
|---------------|-----------------------------------------------------------|
| 1             | Especifica la composición y número de probetas ensayadas. |
| 2             | Ancho (w) inicial de la sección más estrecha.             |
| 3             | Espesor (T) inicial de la sección más estrecha.           |
| 4             | Area (A) de la sección más estrecha.                      |
| 5             | Carga (P) máxima resistida por el espécimen               |
| 6             | Esfuerzo o resistencia a la tensión ( $\sigma$ )          |
| 7             | Módulo de elasticidad (E)                                 |

En los últimos tres renglones de cada columna, se encuentran los valores de la media ( $\bar{X}$ ), desviación estándar (S) y del coeficiente de variación (C.V.) para cada variable.

## METODO DE CALCULO DE LOS PARAMETROS EN LA TABLA

| PARAMETRO                 | METODO DE CALCULO                                                                                                                                                                                                                                            |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Area (A)                  | $A = w \times T$                                                                                                                                                                                                                                             |
| Carga (P)                 | Registrada directamente de la carátula del aparato                                                                                                                                                                                                           |
| Esfuerzo ( $\sigma$ )     | $\sigma = P/A$                                                                                                                                                                                                                                               |
| Módulo de elasticidad (E) | Del diagrama esfuerzo-deformación, obtenida por medio del graficador del aparato, se tomó el valor de la pendiente de la curva a un valor constante de deformación, dentro del intervalo donde el esfuerzo y la deformación son directamente proporcionales. |
| Media ( $\bar{X}$ )       | $\bar{X} = \sum X_i N_i / N$                                                                                                                                                                                                                                 |
| Desviación estándar (S)   | $S = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (X_i - \bar{X})^2}$ 1/2                                                                                                                                                                                                        |
| Coefficiente de variación | $C.V. = S / \bar{X}$                                                                                                                                                                                                                                         |

### 6.621 DISCUSION DE RESULTADOS

Con el análisis estadístico realizado a los datos, obtenidos con esta prueba, se puede observar que hay una dispersión muy pequeña en los resultados obtenidos con respecto a la media, ya que los valores de desviación estándar son reducidos, además los valores del coeficiente de variación son bajos, lo que implica que los resultados son confiables.

De los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- 1) Los valores de área de todos los especímenes son prácticamente iguales debido al control que se tuvo al cortar los especímenes ( PMMA:  $0.30 \text{ cm}^2$ , CP 0.1%:  $0.33 \text{ cm}^2$ , CP 1.0%:  $0.33 \text{ cm}^2$ , DCP 0.1%:  $0.31 \text{ cm}^2$ , DCP 1.0%:  $0.33 \text{ cm}^2$ )
- 2) El PMMA puro, fué el que soportó la carga máxima (223 kg), disminuyendo la carga soportada con las otras muestras, de una manera directamente proporcional a la cantidad de dieno adicionado, CP 0.1% (219 kg), CP 1.0% (176 kg), DCP 0.1% (208 kg), DCP 1.0% (180 kg).
- 3) Debido a la homogeneidad en los valores de las áreas de todos los especímenes y a la máxima carga soportada por las muestras, el PMMA presentó el valor máximo de esfuerzo a la tensión ( $758 \text{ kg/cm}^2$ ), valor que disminuyó proporcionalmente con la cantidad de dieno agregado, CP 0.1% ( $673 \text{ kg/cm}^2$ ), CP 1.0% ( $540 \text{ kg/cm}^2$ ) DCP 0.1% ( $610 \text{ kg/cm}^2$ ), DCP 1.0% ( $543 \text{ kg/cm}^2$ ).
- 4) El PMMA fué el material más rígido, ( $E=31396 \text{ kg/cm}^2$ ), rigidez que disminuyó proporcionalmente con la cantidad de dieno agregado, CP 0.1% ( $E=29965 \text{ kg/cm}^2$ ), CP 1.0% ( $E=25321 \text{ kg/cm}^2$ ), DCP 0.1% ( $28840 \text{ kg/cm}^2$ ), DCP 1.0% ( $E=25692 \text{ kg/cm}^2$ )

6.622

### 6.622 INTERPRETACION DE RESULTADOS

Se puede concluir que el PMMA modificados con CP o DCP, es menos rígido que el PMMA puro, ya que al agregar cualquiera de los dienos, aumentan el número de fuentes que provocan la rotura tensil, ya que hay más grupos terminales que disminuyen las interacciones intermoleculares.

TABLA # 6.62  
TENSION (PRUEBA ASTM D 638-76)

| PRUEBA    | ANCHO<br>(cm) | ESPESOR<br>(cm) | AREA<br>(cm <sup>2</sup> ) | CARGA<br>(Kg) | ESFUERZO<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | MODULO DE ELASTICIDAD<br>(Kg / cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|---------------|-----------------|----------------------------|---------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1         | 1.02          | 0.33            | 0.34                       | 235           | 691                               | 31590                                            |
| 2         | 0.88          | 0.33            | 0.29                       | 220           | 759                               | 30900                                            |
| 3         | 0.86          | 0.31            | 0.27                       | 210           | 778                               | 30700                                            |
| 4         | 0.92          | 0.33            | 0.30                       | 225           | 750                               | 32000                                            |
| 5         | 0.92          | 0.32            | 0.29                       | 225           | 776                               | 31600                                            |
| 6         | 0.92          | 0.32            | 0.29                       | 225           | 776                               | 31550                                            |
| 7         | 0.92          | 0.32            | 0.29                       | 225           | 776                               | 31200                                            |
| 8         | 0.92          | 0.32            | 0.29                       | 220           | 759                               | 31630                                            |
| $\bar{X}$ | 0.92          | 0.32            | 0.30                       | 223           | 758                               | 31396                                            |
| S         | 0.05          | 0.01            | 0.02                       | 7.03          | 3.5                               | 430                                              |
| C.V.      | 5.43          | 3.13            | 6.67                       | 3.15          | 0.46                              | 1.36                                             |

| CP 0.1%   | ANCHO<br>(cm) | ESPESOR<br>(cm) | AREA<br>(cm <sup>2</sup> ) | CARGA<br>(Kg) | ESFUERZO<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | MODULO DE ELASTICIDAD<br>(Kg / cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|---------------|-----------------|----------------------------|---------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1         | 0.92          | 0.35            | 0.32                       | 225           | 703                               | 29155                                            |
| 2         | 0.94          | 0.33            | 0.31                       | 200           | 645                               | 29155                                            |
| 3         | 0.99          | 0.33            | 0.33                       | 215           | 652                               | 29155                                            |
| 4         | 0.95          | 0.34            | 0.32                       | 220           | 688                               | 29155                                            |
| 5         | 0.95          | 0.34            | 0.32                       | 220           | 688                               | 29155                                            |
| 6         | 0.93          | 0.36            | 0.33                       | 230           | 697                               | 32394                                            |
| 7         | 0.93          | 0.35            | 0.33                       | 200           | 606                               | 29155                                            |
| 8         | 0.98          | 0.34            | 0.33                       | 210           | 636                               | 29155                                            |
| 9         | 0.99          | 0.33            | 0.33                       | 215           | 652                               | 32396                                            |
| 10        | 0.95          | 0.35            | 0.33                       | 235           | 712                               | 29155                                            |
| 11        | 0.95          | 0.35            | 0.33                       | 230           | 697                               | 29155                                            |
| 12        | 0.94          | 0.35            | 0.33                       | 230           | 697                               | 32394                                            |
| $\bar{X}$ | 0.95          | 0.34            | 0.33                       | 219           | 673                               | 29965                                            |
| S         | 0.02          | 0.01            | 0.01                       | 12            | 33                                | 1465                                             |
| C.V.      | 2.11          | 2.94            | 3.03                       | 5.48          | 4.9                               | 4.89                                             |

TABLA # 6.62

(Continuación)

| CP1.0%    | ANCHO<br>(cm) | ESPESOR<br>(cm) | AREA<br>(cm) | CARGA<br>(Kg) | ESFUERZO<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | MODULO DE ELASTICIDAD<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|---------------|-----------------|--------------|---------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|
| 1         | 0.92          | 0.36            | 0.33         | 165           | 500                               | 23641                                          |
| 2         | 0.94          | 0.35            | 0.33         | 170           | 515                               | 23641                                          |
| 3         | 0.99          | 0.33            | 0.33         | 180           | 545                               | 23641                                          |
| 4         | 0.95          | 0.34            | 0.32         | 165           | 516                               | 23641                                          |
| 5         | 0.95          | 0.33            | 0.31         | 165           | 532                               | 27000                                          |
| 6         | 0.93          | 0.35            | 0.33         | 185           | 561                               | 27000                                          |
| 7         | 0.94          | 0.36            | 0.34         | 190           | 559                               | 23641                                          |
| 8         | 0.95          | 0.34            | 0.32         | 175           | 547                               | 27000                                          |
| 9         | 0.98          | 0.33            | 0.32         | 170           | 531                               | 27000                                          |
| 10        | 0.95          | 0.34            | 0.32         | 190           | 594                               | 27000                                          |
| $\bar{X}$ | 0.95          | 0.34            | 0.33         | 176           | 540                               | 25321                                          |
| S         | 0.02          | 0.01            | 0.01         | 10            | 27                                | 1770                                           |
| C.V.      | 2.11          | 2.94            | 3.03         | 5.68          | 5.0                               | 6.99                                           |

| DCP0.1%   | ANCHO<br>(cm) | ESPESOR<br>(cm) | AREA<br>(cm) | CARGA<br>(Kg) | ESFUERZO<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | MODULO DE ELASTICIDAD<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|---------------|-----------------|--------------|---------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|
| 1         | 0.91          | 0.35            | 0.32         | 215           | 672                               | 32787                                          |
| 2         | 0.87          | 0.35            | 0.30         | 195           | 650                               | 25501                                          |
| 3         | 0.83          | 0.36            | 0.30         | 215           | 717                               | 29144                                          |
| 4         | 0.90          | 0.34            | 0.31         | 205           | 661                               | 29144                                          |
| 5         | 0.90          | 0.34            | 0.31         | 210           | 677                               | 29144                                          |
| 6         | 0.94          | 0.34            | 0.32         | 210           | 656                               | 25501                                          |
| 7         | 0.90          | 0.35            | 0.32         | 205           | 641                               | 29144                                          |
| 8         | 0.85          | 0.35            | 0.30         | 215           | 717                               | 30601                                          |
| 9         | 0.94          | 0.34            | 0.32         | 225           | 703                               | 29144                                          |
| 10        | 0.87          | 0.36            | 0.31         | 200           | 645                               | 29144                                          |
| 11        | 0.94          | 0.34            | 0.32         | 205           | 641                               | 27687                                          |
| 12        | 0.85          | 0.35            | 0.30         | 200           | 667                               | 29144                                          |
| $\bar{X}$ | 0.89          | 0.35            | 0.31         | 208           | 670                               | 28840                                          |
| S         | 0.04          | 0.01            | 0.01         | 8             | 28                                | 1976                                           |
| C.V.      | 4.49          | 2.86            | 3.23         | 3.85          | 4.18                              | 7.00                                           |

TABLA # 6.62

(Continuación)

TENSION (PRUEBA ASTM D 638-76)

| DCP 1.0%  | ANCHO<br>(cm) | ESPESOR<br>(cm) | AREA<br>(cm <sup>2</sup> ) | CARGA<br>(Kg) | ESFUERZO<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | MODULO DE ELASTICIDAD<br>(Kg / cm <sup>2</sup> ) |
|-----------|---------------|-----------------|----------------------------|---------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1         | 0.97          | 0.35            | 0.34                       | 185           | 545                               | 26693                                            |
| 2         | 0.94          | 0.35            | 0.33                       | 165           | 500                               | 26693                                            |
| 3         | 0.95          | 0.35            | 0.33                       | 165           | 500                               | 23357                                            |
| 4         | 0.96          | 0.36            | 0.35                       | 195           | 560                               | 23357                                            |
| 5         | 0.90          | 0.35            | 0.32                       | 168           | 525                               | 26693                                            |
| 6         | 0.95          | 0.34            | 0.32                       | 168           | 525                               | 26693                                            |
| 7         | 0.93          | 0.36            | 0.33                       | 190           | 575                               | 26693                                            |
| 8         | 0.95          | 0.35            | 0.33                       | 185           | 560                               | 26693                                            |
| 9         | 0.97          | 0.35            | 0.34                       | 195           | 570                               | 23357                                            |
| 10        | 0.95          | 0.35            | 0.33                       | 188           | 570                               | 26693                                            |
| $\bar{X}$ | 0.95          | 0.35            | 0.33                       | 180           | 543                               | 25692                                            |
| S         | 0.02          | 0.01            | 0.01                       | 12            | 29                                | 1611                                             |
| C.V.      | 2.11          | 2.86            | 3.03                       | 6.67          | 5.34                              | 6.00                                             |

6.63 ENSAYE POR FLEXION

A continuación se da la tabla #6.63, con los resultados obtenidos en el ensaye por flexión se obtiene la siguiente información.

| Nº DE COLUMNA | TIPO DE INFORMACION                                       |
|---------------|-----------------------------------------------------------|
| 1             | Especifica la composición y número de probetas ensayadas. |
| 2             | Ancho de la probeta ( $W_0$ )                             |
| 3             | Espesor de la probeta (D)                                 |
| 4             | Momento de inercia (I)                                    |
| 5             | Carga máxima resistida por el espécimen (P)               |
| 6             | Momento flexionante ( $M_y$ )                             |
| 7             | Esfuerzo a la flexión o módulo de rotura (MR)             |
| 8             | Deflexión ( $\delta$ )                                    |

En los últimos tres renglones de cada columna se encuentran, los valores de la media ( $\bar{X}$ ), desviación estándar (S) y coeficiente de variación (C.V.) para cada grupo de valores

## METODO DE CALCULO DE LOS PARAMETROS DE LA TABLA

| PARAMETRO                                                  | METODO DE CALCULO                                  |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Momento de inercia (I)                                     | $I = W_0 \times D^3 / 12$ (a)                      |
| Carga máxima (P)                                           | Registrada directamente de la carátula del aparato |
| Momento flexionante ( $M_y$ )                              | $M_y = PL / 4$ (b)                                 |
| Esfuerzo a la flexión (MR)                                 | $MR = M_y C / I$ (c)                               |
| Distancia entre el eje neutro y la fibra más esforzada (C) | $C = D / 2$ (d)                                    |
| Módulo de Tensión (E)                                      | $E = \delta / c$ (e)                               |
| Deflexión ( $\delta$ )                                     | $\delta = \frac{1}{48} \frac{PL^3}{EI}$ (f)        |

6.631 DISCUSION DE RESULTADOS

Con el análisis estadístico de los datos de cada grupo de variables, se calcularon los valores de desviación estándar y del coeficiente de variación,

los cuales fueron reducidos, lo que quiere decir que hay una dispersión pequeña de valores con respecto a los valores medios obtenidos y que fueron mínimos los errores introducidos por parámetros experimentales, por lo que los resultados obtenidos son confiables.

Se observó el siguiente comportamiento:

1) Las dimensiones de todos los especímenes ensayados (ancho y espesor) fueron muy uniformes, por lo que el valor del momento de inercia, que está en función de dichas dimensiones (ver fórmula "a") es muy semejante para todas las muestras: PMMA ( $0.0041 \text{ cm}^4$ ), CP 0.1% ( $0.0035 \text{ cm}^4$ ), CP 1.0% ( $0.0032 \text{ cm}^4$ ), DCP 0.1% ( $0.0040 \text{ cm}^4$ ), DCP 1.0% ( $0.0037 \text{ cm}^4$ )

2) El PMMA soportó la carga máxima (13.705 kg), valor que disminuyó de una forma directamente proporcional con la cantidad de dieno adicionado: CP 0.1% (12.296 kg), CP 1.0% (9.520 kg), DCP 0.1% (13.152 kg), DCP 1.0% (11.993 kg)

3) La mayor resistencia a la flexión la presentó el PMMA ( $1262 \text{ kg/cm}^2$ ) valor que disminuye proporcionalmente con la cantidad de dieno adicionado: CP 0.1% ( $1235 \text{ kg/cm}^2$ ), CP 1.0% ( $1017 \text{ kg/cm}^2$ ), DCP 0.1% ( $1231 \text{ kg/cm}^2$ ), DCP 1.0% ( $1157 \text{ kg/cm}^2$ )

4) Los valores de deflexión aumentaron proporcionalmente con la cantidad de CP y DCP agregados: PMMA (1.17 cm), CP 0.1% (1.24 cm), CP 1.0% (1.27 cm), DCP 0.1% (1.23 cm), DCP 1.0% (1.35 cm).

#### INTERPRETACION DE RESULTADOS

Al agregar CP o DCP al PMMA, este se vuelve más flexible, comportamiento que se ve reflejado en la disminución en la resistencia a la flexión y en el aumento en los valores de la deflexión. Esto puede deberse, a que las moléculas del dieno adicionado aumentan la distancia entre las macromoléculas, lo que provoca que disminuyan las fuerzas de Van der Waals, permitiendo así que las cadenas del polímero se deslicen más fácilmente unas sobre otras bajo este tipo de esfuerzo.

## FLEXION (PRUEBA ASTM D 790-71)

| PMMA      | ANCHO<br>(cm) | ESPESOR<br>(cm) | MOMENTO DE INERCIA<br>(cm <sup>4</sup> ) | CARGA<br>(Kg) | MOMENTO FLEXIONANTE<br>(kg-cm) | ESFUERZO<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | DEFLEXION<br>(cm) |
|-----------|---------------|-----------------|------------------------------------------|---------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| 1         | 0.94          | 0.38            | 0.0043                                   | 14.600        | 29.200                         | 1270                              | 1.19              |
| 2         | 0.95          | 0.36            | 0.0037                                   | 13.400        | 26.800                         | 1355                              | 1.26              |
| 3         | 0.94          | 0.36            | 0.0037                                   | 13.400        | 26.800                         | 1355                              | 1.26              |
| 4         | 0.97          | 0.37            | 0.0041                                   | 13.820        | 27.640                         | 1261                              | 1.17              |
| 5         | 0.95          | 0.37            | 0.0048                                   | 13.820        | 27.640                         | 1077                              | 1.00              |
| 6         | 0.93          | 0.36            | 0.0036                                   | 12.000        | 24.000                         | 1247                              | 1.16              |
| 7         | 0.94          | 0.36            | 0.0037                                   | 13.366        | 27.320                         | 1381                              | 1.26              |
| 8         | 0.90          | 0.37            | 0.0038                                   | 12.372        | 24.744                         | 1218                              | 1.14              |
| 9         | 0.91          | 0.37            | 0.0038                                   | 14.274        | 28.548                         | 1405                              | 1.31              |
| 10        | 0.92          | 0.42            | 0.0057                                   | 16.000        | 32.000                         | 1050                              | 0.98              |
| $\bar{X}$ | 0.93          | 0.37            | 0.0041                                   | 13.705        | 27.469                         | 1262                              | 1.17              |
| S         | 0.02          | 0.02            | 0.0007                                   | 1.125         | 2.23                           | 122                               | 0.11              |
| C.V.      | 2.22          | 4.9             | 17.00                                    | 8.21          | 8.15                           | 9.64                              | 9.45              |
| CP0.1%    | ANCHO<br>(cm) | ESPESOR<br>(cm) | MOMENTO DE INERCIA<br>(cm <sup>4</sup> ) | CARGA<br>(Kg) | MOMENTO FLEXIONANTE<br>(Kg-cm) | ESFUERZO<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | DEFLEXION<br>(cm) |
| 1         | 0.98          | 0.33            | 0.0029                                   | 11.804        | 23.608                         | 1343                              | 1.25              |
| 2         | 0.95          | 0.36            | 0.0037                                   | 12.712        | 25.424                         | 1237                              | 1.22              |
| 3         | 1.00          | 0.35            | 0.0036                                   | 12.712        | 25.712                         | 1250                              | 1.26              |
| 4         | 0.99          | 0.35            | 0.0035                                   | 11.804        | 23.608                         | 1180                              | 1.20              |
| 5         | 0.97          | 0.36            | 0.0038                                   | 11.804        | 23.608                         | 1118                              | 1.11              |
| 6         | 0.94          | 0.34            | 0.0031                                   | 11.804        | 23.608                         | 1295                              | 1.36              |
| 7         | 0.98          | 0.35            | 0.0035                                   | 11.804        | 23.608                         | 1180                              | 1.20              |
| 8         | 1.00          | 0.35            | 0.0036                                   | 11.804        | 23.608                         | 1148                              | 1.20              |
| 9         | 0.99          | 0.36            | 0.0038                                   | 12.712        | 25.712                         | 1218                              | 1.17              |
| 10        | 1.00          | 0.35            | 0.0036                                   | 12.712        | 25.712                         | 1250                              | 1.26              |
| 11        | 0.99          | 0.35            | 0.0035                                   | 12.712        | 25.712                         | 1286                              | 1.29              |
| 12        | 0.98          | 0.35            | 0.0035                                   | 13.166        | 26.332                         | 1317                              | 1.34              |
| $\bar{X}$ | 0.98          | 0.35            | 0.0035                                   | 12.296        | 24.850                         | 1235                              | 1.24              |
| S         | 0.02          | 0.01            | 0.00026                                  | 0.529         | 1.120                          | 6.9                               | 0.07              |
| C.V.      | 2.04          | 2.86            | 7.43                                     | 4.30          | 4.51                           | 5.59                              | 5.65              |

TABLA # 6.63

(Continuación)

|           | ANCHO | ESPESOR | MOMENTO DE INERCIA | CARGA  | MOMENTO FLEXIONANTE | ESFUERZO              | DEFLEXION |
|-----------|-------|---------|--------------------|--------|---------------------|-----------------------|-----------|
| CP1.0%    | (cm)  | (cm)    | (cm <sup>4</sup> ) | (Kg)   | (Kg-cm)             | (Kg/cm <sup>2</sup> ) | (cm)      |
| 1         | 0.96  | 0.33    | 0.0029             | 8.853  | 17.706              | 1007                  | 1.30      |
| 2         | 0.99  | 0.34    | 0.0032             | 9.998  | 19.996              | 1062                  | 1.33      |
| 3         | 0.99  | 0.34    | 0.0032             | 10.000 | 20.000              | 1063                  | 1.33      |
| 4         | 0.94  | 0.34    | 0.0031             | 9.080  | 18.160              | 996                   | 1.24      |
| 5         | 0.94  | 0.34    | 0.0031             | 8.172  | 16.344              | 896                   | 1.12      |
| 6         | 0.91  | 0.35    | 0.0033             | 9.998  | 19.996              | 1060                  | 1.30      |
| 7         | 0.96  | 0.35    | 0.0034             | 10.296 | 20.592              | 1060                  | 1.30      |
| 8         | 0.96  | 0.34    | 0.0031             | 8.725  | 17.450              | 957                   | 1.20      |
| 9         | 0.99  | 0.34    | 0.0032             | 9.730  | 19.460              | 1034                  | 1.30      |
| 10        | 0.98  | 0.35    | 0.0035             | 10.305 | 20.610              | 1031                  | 1.25      |
| $\bar{X}$ | 0.96  | 0.34    | 0.0032             | 9.520  | 19.031              | 1017                  | 1.27      |
| S         | 0.03  | 0.01    | 0.0002             | 0.750  | 1.496               | 55                    | 0.07      |
| C.V.      | 3.13  | 2.94    | 6.25               | 7.880  | 7.861               | 5.408                 | 5.512     |

|           | ANCHO | ESPESOR | MOMENTO DE INERCIA | CARGA  | MOMENTO FLEXIONANTE | ESFUERZO              | DEFLEXION |
|-----------|-------|---------|--------------------|--------|---------------------|-----------------------|-----------|
| DCP0.1%   | (cm)  | (cm)    | (cm <sup>4</sup> ) | (Kg)   | (Kg-cm)             | (Kg/cm <sup>2</sup> ) | (cm)      |
| 1         | 0.94  | 0.36    | 0.0037             | 11.804 | 23.608              | 1148                  | 1.18      |
| 2         | 0.94  | 0.36    | 0.0037             | 11.804 | 23.608              | 1148                  | 1.18      |
| 3         | 0.93  | 0.36    | 0.0036             | 11.804 | 23.608              | 1180                  | 1.21      |
| 4         | 0.91  | 0.37    | 0.0038             | 14.074 | 28.148              | 1370                  | 1.37      |
| 5         | 0.95  | 0.37    | 0.0048             | 13.620 | 27.240              | 1260                  | 1.26      |
| 6         | 0.97  | 0.37    | 0.0041             | 13.620 | 27.240              | 1246                  | 1.23      |
| 7         | 0.94  | 0.36    | 0.0037             | 13.166 | 26.332              | 1281                  | 1.32      |
| 8         | 0.92  | 0.42    | 0.0057             | 15.890 | 31.780              | 1171                  | 1.03      |
| 9         | 0.95  | 0.36    | 0.0037             | 13.166 | 26.332              | 1281                  | 1.32      |
| 10        | 0.94  | 0.38    | 0.0043             | 14.528 | 29.056              | 1284                  | 1.25      |
| 11        | 0.90  | 0.37    | 0.0038             | 12.172 | 24.344              | 1185                  | 1.18      |
| 12        | 0.93  | 0.36    | 0.0036             | 12.172 | 24.344              | 1217                  | 1.25      |
| $\bar{X}$ | 0.94  | 0.37    | 0.0040             | 13.152 | 26.335              | 1231                  | 1.23      |
| S         | 0.02  | 0.02    | 0.0006             | 1.281  | 2.577               | 68                    | 0.09      |
| C.V.      | 2.13  | 5.41    | 15.0000            | 9.74   | 9.79                | 6                     | 7.32      |

TABLA # 6.63

(Continuación)

## FLEXION

| DCP 1.0%  | ANCHO<br>(cm) | ESPESOR<br>(cm) | MOMENTO DE INERCIA<br>(cm <sup>4</sup> ) | CARGA<br>(Kg) | MOMENTO FLEXIONANTE<br>(Kg-cm) | ESFUERZO<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | DEFLEXION<br>(cm) |
|-----------|---------------|-----------------|------------------------------------------|---------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| 1         | 1.02          | 0.35            | 0.0036                                   | 12.172        | 24.344                         | 1183                              | 1.40              |
| 2         | 0.98          | 0.35            | 0.0035                                   | 10.442        | 20.884                         | 1044                              | 1.24              |
| 3         | 0.98          | 0.36            | 0.0038                                   | 12.712        | 25.424                         | 1204                              | 1.39              |
| 4         | 0.96          | 0.36            | 0.0037                                   | 11.350        | 22.700                         | 1104                              | 1.27              |
| 5         | 1.02          | 0.36            | 0.0040                                   | 13.166        | 26.332                         | 1185                              | 1.37              |
| 6         | 0.98          | 0.35            | 0.0035                                   | 12.172        | 24.344                         | 1217                              | 1.44              |
| 7         | 0.99          | 0.36            | 0.0038                                   | 11.804        | 23.608                         | 1118                              | 1.29              |
| 8         | 1.01          | 0.36            | 0.0039                                   | 12.712        | 25.424                         | 1173                              | 1.35              |
| 9         | 0.92          | 0.36            | 0.0036                                   | 11.350        | 22.700                         | 1135                              | 1.31              |
| 10        | 0.98          | 0.35            | 0.0035                                   | 12.050        | 24.100                         | 1205                              | 1.43              |
| $\bar{X}$ | 0.98          | 0.36            | 0.0037                                   | 11.993        | 23.986                         | 1157                              | 1.35              |
| S         | 0.03          | 0.01            | 0.0002                                   | 0.799         | 1.598                          | 55                                | 0.07              |
| C.V.      | 3.06          | 2.78            | 5.41                                     | 6.66          | 6.66                           | 5.00                              | 5.19              |

6.64 CONCLUSION FINAL SOBRE EL COMPORTAMIENTO MECANICO OBSERVADO EN EL PMMAMODIFICADO CON CP Y DCP.

La determinación del cambio de ciertas propiedades mecánicas del PMMA debido a la presencia de aditivos como CP y DCP puede resumirse en la tabla # 6.64.

Con la información proporcionada en esta tabla, puede concluirse que tanto el CP como el DCP al ser agregados al PMMA, provocaron una disminución en las fuerzas intermoleculares a lo largo de la cadena polimérica, lo que provocó una alteración en las propiedades mecánicas de este material, como una disminución en la dureza y aumento en su flexibilidad, dando lugar a un material más suave y flexible.

TABLA 6.64

| NUESTRA  | ESFUERZO<br>A FLEXION<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | MODULO DE<br>ELASTICIDAD<br>( kg /cm <sup>2</sup> ) | ESFUERZO A<br>FLEXION<br>( kg/ cm <sup>2</sup> ) | DEFLEXION<br>(cm) | DUREZA<br>$\alpha$ |
|----------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------|--------------------|
| PMMA     | 680                                            | 31396                                               | 1270                                             | 1.17              | 20                 |
| CP 0.1%  | 673                                            | 29965                                               | 1235                                             | 1.24              | 15                 |
| CP 1.0%  | 540                                            | 25321                                               | 1017                                             | 1.27              | 10                 |
| DCP 0.1% | 670                                            | 28840                                               | 1231                                             | 1.23              | 15                 |
| DCP 1.0% | 543                                            | 25692                                               | 1157                                             | 1.35              | 9                  |

6.7 CONCLUSIONES FINALES

## COMPORTAMIENTO DEL CICLOPENTADIENO Y DEL DICICLOPENTADIENO COMO PLASTIFICANTES DEL POLIMETACRILATO DE METILO.

Al hacer un análisis de la información obtenida en todas las pruebas de caracterización realizadas al PMMA modificado con CP y DCP, se pudo inferir que ambas sustancias se comportaron como plastificantes por las siguientes razones:

1) No se produjo ninguna reacción química entre el PMMA y cualquiera de los dos dienos agregados durante su polimerización, simplemente las moléculas de la sustancia adicionada quedaron atrapadas entre las del polímero. Esto se pudo concluir porque a) Tanto el CP como el DCP, pudieron ser eliminados fácilmente del polímero al precipitarlo en solución de benceno, con metanol, pues en los espectros de RMN del polímero ya precipitado, no se detectó la presencia de ninguna de las dos sustancias b) En la termogravimetría del PMMA no precipitado, se observó que hubo desprendimiento de material a temperaturas que corresponden a las de ebullición de los dienos adicionados.

2) Hubo un decremento en las temperaturas de transición vítrea y de fusión del PMMA modificado con dichos dienos con respecto a los valores exhibidos por el PMMA puro, dicho decremento resultó ser directamente proporcional a la cantidad de dieno adicionado.

Este comportamiento se debe a que al agregar dichas sustancias al polímero se produce un aumento en la movilidad local de sus macromoléculas y una disminución de las fuerzas intermoleculares, factores relacionados directamente con la conducta térmica del material, y que al ser modificados en esta forma propician el abatimiento en temperatura de dichas transiciones.

El abatimiento de las temperaturas de transición vítrea y de fusión de un polímero, son uno de los objetivos primordiales que se persiguen al agregarle un plastificante, este fenómeno, ya ha sido estudiado cualitativamente sin embargo todavía se sigue estudiando, para encontrar una mejor formulación cuantitativa para entenderlo (29)

3) El CP y el DCP, provocaron variaciones en el comportamiento mecánico del PMMA modificado con respecto al puro, por ejemplo, se observó que en los ensayos realizados se produjo una disminución en la dureza, y en el módulo de ruptura y hubo un aumento en flexibilidad. Estos cambios se deben, a la disminución causada en las fuerzas de Van der Waals por las moléculas de los dienos

adicionados al quedar atrapados entre las moléculas del PMMA, por lo que éstas últimas adquieren mayor libertad de movimiento, lo que modifica su conducta bajo cualquier tipo de esfuerzo.

Además de determinar que el CP y el DCP habían actuado como plastificantes, con los resultados obtenidos se pudieron hacer las siguientes observaciones:

1) Para darse una idea de la compatibilidad entre el PMMA y cualquiera de los dos dienos que le fueron adicionados, se determinó la solubilidad del PMMA en dichas sustancias, prueba ya descrita en la sección de técnicas de caracterización en la que se observó que el PMMA no es soluble en el CP ni en el DCP, por lo que la compatibilidad debe ser o muy baja o nula.

2) Por la baja ~~baja o nula~~ compatibilidad existente, se puede concluir que dichos dienos se comportan como plastificantes secundarios para el PMMA, por lo que para aumentar su efectividad plastificante, es conveniente mezclarlos con un plastificante primario para el PMMA.

3) Por su bajo peso molecular son plastificantes simples.

4) El DCP deberá presentar mayor permanencia que el CP, por ser menos volátil y <sup>haber</sup> tener menor tendencia a migrar hacia la superficie del polímero que plasticifica ya que sus moléculas son las de mayor tamaño.

5) Por tener el menor peso molecular el CP debe ser el más eficiente, pero debido a su baja temperatura de ebullición, sólo sería aconsejable su uso a bajas temperaturas.

6) Por la facilidad con que se dimeriza el ciclopentadieno, se observó por medio de TG y DTG, que las muestras en las que sólo se había adicionado éste último, en realidad estaban plastificadas con una mezcla de CP y DCP. Debido a esto, ninguna diferencia apreciable se observó en el comportamiento <sup>de</sup> mecánico del PMMA plasticado con cualquiera de estas dos sustancias.

7) Por lo anterior resulta más práctico, si se desea plastificar al PMMA en condiciones similares a las usadas en este trabajo, utilizar DCP como plástico plasticante.

8) Como el CP o el DCP no reaccionaron en las condiciones utilizadas con el PMMA, se les clasifica como plasticantes de tipo inerte para éste polímero.

Sobre el comportamiento del CP y DCP como plastificantes para el PMMA, quedan muchos aspectos interesantes por investigar, por ejemplo sería interesante de terminar su compatibilidad de una manera más exacta, así como la determinación de su

permanencia, la cual se espera no sea alta. Sobre su eficiencia sería interesante plastificar al PMMA con una variedad más amplia de concentraciones de CP o DCP, para poder determinar aquella en la que el comportamiento térmico o mecánico presenta el mayor cambio,

También sería interesante investigar si estos dienos pueden plastificar a otros ésteres acrílicos, o inclusive a otro tipo de polímeros.

Otro aspecto sería el de hacer una comparación entre estos dienos y otras sustancias usadas como plastificantes secundarios para PMMA.

Sería también de gran interés hacer una comparación entre las propiedades térmicas y mecánicas del PMMA plastificado con CP o DCP y de los copolímeros de PMMA con dichos dienos.

En fin, se podrían seguir citando otros aspectos de interés relacionados con este tema, ojalá se estudien algunos de los ya citados, con el objeto de hacer un estudio más completo sobre el uso de dichos dienos con el PMMA, uso que resulta ser muy novedoso.

7.0 BIBLIOGRAFIA

1. MELLAN I., Plasticizer Evaluation and Performance, New Jersey, Noyes Development Company, 1967, pp 1-22, 40.
2. -----, The behavior of Plasticizers, New York, Pergamon Press, 1961, PP
3. BRUNS P.F., Plasticizer Technology, 1<sup>o</sup>Ed, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1965, V.1, cap. 1 pp 1-12, cap. 4 pp. 219-242.
4. BRUNSON U.A. & H. Staudinger, Ind. Eng. Chem. 18, 3813 (1926)
5. ANTON E., Polar non saturated olefin copolymers. Fr. 2,039,559 (Cl.C08f, C09j) 15 Jun 1971. Appl. 4 Apr 1969. Ref. Chemical Abstracts 75, 52748n. (1967-1971)
6. SOLF I., Plask. Kaut., 18(4), 243-9 (1971). Ref. Chemical Abstracts 75, 49697v (1967-1971)
7. ANTON E. & I. Solf., Production of polar elastomeric multipolymers in the presence of organometallic cocatalysts. Fr. 1,595,750 (Cl.C08f) 24 Jul 1970. Appl. 25 Nov 1968. Ref. Chemical Abstracts 74, 65283s. (1967-1971)
8. ANTON E., Polar elastomeric multipolymer; produced in the presence of an organometallic mixed catalyst. Ger. (east.) 73649 (Cl.C084), 05 Jun 1970, Appl at Apr 1968. Ref. Chemical Abstracts 74, 43327 g (1967-1971)
9. O'SHEA F., Impact-resistant plastic rubber compositions by graft polymer and monoolefin rubbery copolymer. Ger. offen 1,965,283 (Cl.C08F) 16 Jul 1970, US Appl. 30 Dec 1968. Ref. Chemical Abstracts 73, 67222z (1967-1971)
10. SUMITOMO Chemical Ltd., Copolymer of conjugated compounds and unsaturated hydrocarbons, Fr. 1,487,211 (Cl. C08f) June 30 1967, Jap. App. July 22 1965 & June 2 1966. Ref. Chemical Abstracts 68, 50327 m, (1967-1971)
11. SOLWAY & CIE, Catalysts for olefin polymerization or copolymerization, Neth. 6,506,785 (Cl.C08F) Appl Nov. 29, 1965., Fr. Appl. May 28, 1964 & Apr 12 1965. Ref. Chemical Abstracts 65, 820g (1962-1966)
12. HOWARD L., Copolymers of cyclic dienes compounds and ethylenically unsaturated compounds, U.S. 2,689,232. Sept 14 1954. Ref. Chemical Abstracts 49, 2094 h, (1947-1956)

13. WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, Polyester wire enamel and varnish, Brit. 1, 088,323 (Cl. C089) Oct 25 1967, US appl. Feb 27 1964. Ref. Chemical Abstracts 68, 3970 f (1967-1971)
14. KORSHAK V.V., A.M. Polyakova, K.A. Maser, Semyantsev U.N., Vestn. Mashinost., 48 (7), 42-3 (1968). Ref. Chemical Abstracts 70, 20545 c (1967-1971)
15. KORSHAK V.V., A.M. Polyakova, K.A. Maser., Semyantsev V.N. Plast. Massy (3) 54-5 (1968). Ref. Chemical Abstracts 69, 20104g (1967-1971)
16. FIGOVSKII O. L., Epoxy adhesives, U.S.S.R. 209,733 (Cl.C080) 26 Jun 1968 Appl. 21 Sept 1966. Ref. Chemical Abstracts 69, 28364v (1967-1971)
17. LEARN J., et al, Crosslinked polyolefin compounds. Ger., Offen 1,914,034 (Cl.C08f) 02 Oct 1969 US Appl. 20 March 1968. Ref. Chemical Abstracts 72, 4065j (1967-1971)
18. ZUBKOVA, G.M., B.M. Tkachuk, L.V. Makarova et al, Khim. Tekhnol. Respub. Mezhvedom Nauck. Tekh Sb No 6, 107-10 (1966). Ref. Chemical Abstracts 68, 7898z (1967-1971)
19. KONOBYEVSKII I. D., Plasticheskie Massy 7, 64-5 (1966). Ref. Chemical Abstracts 65, 18759c (1962-1966)
20. PRUENAL, P.J., Methacrylate-grafted diene copolymers. Fr. 1,522,599 (Cl.C08f) 26 Apr 1968, US Appl. 31 Mar 1966. Ref. Chemical Abstracts 70, 10759 q (1967-1971)
21. SANTANIELLO A.F., & N.M. Gillis, Vulkanizable alkyl acrylates copolymers and their vulcanizable products. Fr. 1,410,001 (Cl. C08f) Sept. 3 1965, U.S. Appl. Sept 18 1963. Ref. Chemical Abstracts 65, 2451h (1962-1966)
22. MEEK J.S. & W.B. Trapp., J.A.C.S. 79, 3909-12 (1957)
23. BERSON A.J. & A. Remanick, J.A.C.S., 83, 4947-56 (1961)
24. SMITH D.L., C.W. MC Gary & L.R. Comstock Proc. Univ Tech Conf., SPI (Soc. Plast Ind) Reinf Plast Div, 22<sup>nd</sup> Washington, D.C. 1967, 1-C/ 12. Ref. Chemical Abstracts 67, 74074g (1967-1971)
25. ZIMMERMANN R & F. Rainers, Felte, Seifen, Amstrichmittell 66(9) 670-8 (1964). Ref. Chemical Abstracts 62, 1755g, (1962-1966)
26. DOOLITTLE A. K., Technology of Solvents and Plasticizers, 1<sup>st</sup> Ed., New York, John Wiley Sons Incorporation, 1954, cap 15.

27. METODOS A.S.T.M D3291-74 y D 2383-69
28. FORDYCE C.R. & L.W.A. Meyer., Ind. Eng. Chem., 32, 8, 1053-1060 (1956).
29. TOBOLSKY A.V. 7 H.F. Mark., Polymero Science and Materials, New York, John Wiley & Sons Inc. 1971, V. 1 cap. 6 pp 119.
30. MODERN PLASTICS ENCICLOPEDIA, Connecticut, Mildreth Press Incorporation, September 1963, V. 41, No 1-A. Section Chemicals 7 Additives, pp 394-397
31. HORN M., Acrylic Resins, New York, Reinhold Plastics Applications series, 1962, V.14, pp.1-
32. WILSON P.J. & H.W. Joseph, Chem. Revs., 34, 1 (1964)
33. ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA KIRK-OTHMER, 1<sup>a</sup> Ed, México, Editorial Unión Tipográfica Hispano-Americana, 1962, V.4. pp 554-567.
34. REED M.C. & J. Harking, Ind. Eng. Chem., 41, 675 (1949)
35. GOLDFINGER A. T, & H.J. Mark, J. Appl. Phys., 14, 700 (1943)
36. MEXICO, UNA. FACULTAD DE INGENIERIA. Apuntes de Mecánica de Materiales, UNAM Facultad de Ingeniería, 1971 pp 12-85.
37. DOOLITTLE B.K., J.Polym. Sci., 2 No2, 121 (1947)
38. CLASH R.F. & P.M. Berg, Ind. Eng. Chem., 34, 1218 (1942)
39. APANASIEV A. M. & V.A. Marien, Prácticas de Laboratorio sobre Resistencia de Materiales, Moscú, Editorial Mir, 1978, cap. 1 pp 52-69.
40. BILLMEYER, F.W., Textbook of Polymer Science, 2<sup>nd</sup> Edition, New York, Wiley Interscience, 1971, cap. 4 pp 106-123.
41. LIANG C.V., S. Krimm & G.B Sutherland, I. Chem. Phys, 25 N°3, 543 (1956)
42. LOMBARDI G., For a Better Thermal Analysis, New York, Academic Press, New York, (1970). V.1
43. MC. NAUGHTON J. L. & C.T. Mortimer, Differential Scanning Calorimetry, Connecticut, The Perkin Elmer Corporation, [s.a.], pp 2-4
44. MACKENZIE R.C., Differential Thermal Analysis, New York, Academic Press, New York, (1970). V.1
45. PORTILLA M. y A.R. West, Rev. Soc. Quim. Mex., 21, 335 (1977).
46. WOOD L.A., J. Polymer Sci., 28, 319 (1958)
47. REDING, F.P., J. Polymer Sci., 28, 319 (1958)

48. SILVERSTEIN R.M., G.G. Bassler, T.C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, New York, Wiley International, 1974.
49. NAKANISHI K., Infrared Absorption Spectroscopy, San Francisco, Holden-Day Incorporation, 1962, cap. 1 pp 1-16, cap. 2 pp 17-57.
50. BRANDRUP J. & E.H. Immergut, Polymer Handbook, 2<sup>nd</sup> Ed. New York, John Wiley & Sons, cap. III pp 13, cap. V pp 55-57.
51. WASSERMAN A., J.Chem. Soc., 618-623 (1942)
52. RULE A., J.Chem. Soc., 89, 1339-45 (1942)
53. KRAEMER G. & A. Spilder, Berichte, 29, 552-61 (1896)
54. PIRSCH J., Berichte 67 II, 115-19 (1934)
55. SCHWENKER R.F. & P.D. Garn, Thermal Analysis, New York, Academic Press, 1969.
56. DUPONT INSTRUMENTS, Instruction Manual 990, Thermal Analyser & Modules, Wilmington, E.I. Dupont de Nemours & Co, [s.a.] , secciones 5.1-5.4, 6.1-6.14, 9.1-9.10
57. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 54<sup>th</sup> Ed., Ohio, CRC Press, 1973.