



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



4  
2ej-

**FUNCIONALIZACION DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD  
MEDIANTE LA INSERCIÓN DE MONOMEROS ACRÍLICOS.**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Q U I M I C O**

P R E S E N T A

**GABRIEL HERNANDEZ ZAMORA**

ASESOR DE TESIS. PROF. RAFAEL GARCIA BARRERA

**CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO**

**1 9 9 2**



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.

	PAGIN
1) Prólogo. ....	1
I. OBJETIVO GENERAL. ....	1
I.1 Objetivos particulares. ....	1
A. DESARROLLO TEORICO.	
II. INTRODUCCION. ....	1
III. GENERALIDADES. ....	5
III.1 Conceptos básicos. ....	6
III.2 Copolimerización: características generales. ....	9
III.3 Propiedades importantes en la caracterización de los polímeros: distribución de pesos moleculares, cristalinidad, temperatura de transi- ción vítrea (T <sub>g</sub> ) y temperatura de fusión (T <sub>m</sub> ). ....	21
III.3.1 Distribución del peso molecular. ....	22
III.3.2 Cristalinidad. ....	26
III.3.3 Temperatura de transición vítrea (T <sub>g</sub> ) y temperatura de fusión (T <sub>m</sub> ). ....	28
III.4 Copolimerización en bloque y copolímeros "graft" ó de injertación. ....	35
IV. METODOS PARA LLEVAR A CABO LA SINTESIS DE COPOLIMEROS INJERTADOS. ....	39
IV.1 Transferencia de cadenas. ....	39
IV.1.1 Transferencia de cadenas por radicales libres. ....	39

INDICE:

PAGINA

IV.1.2	Transferencia catiónica de cadenas. ....	42
IV.1.3	Transferencia aniónica de cadenas. ....	43
IV.1.3.1	Iniciación en la cadena principal. ....	43
IV.1.3.2	Acoplamiento a la cadena principal. ....	44
IV.2	Activación de una molécula polimérica. ....	45
IV.3	Introducción de grupos funcionales dentro del polímero. ....	46
V.	SEPARACION Y PURIFICACION DE COPOLIMEROS INJERTADOS Y SU CARACTERIZACION. ....	49
V.1	Separación. ....	49
V.2	Purificación. ....	50
V.3	Caracterización. ....	52
V.3.1	Espectroscopía infrarrojo (I.R.). ....	54
V.3.2	Análisis térmico diferencial (DTA). ....	55
V.3.3	Análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC). ....	57
VI.	PROPIEDADES Y APLICACIONES DE COPOLIMEROS INJERTADOS..	61
VI.1	Estabilidad térmica. ....	61
VI.2	Resistencia al impacto. ....	63
VI.3	Comportamiento esfuerzo-tensión. ....	64
VI.4	Misceláneas. ....	64
VI.5	Aplicaciones. ....	65
B.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
VII.	MATERIALES Y METODO EXPERIMENTAL. ....	73
VII.1	Materiales y reactivos. ....	73
VII.1.1	Material de laboratorio. ....	73
VII.1.2	Sustancias utilizadas. ....	74
VII.1.3	Equipo de seguridad. ....	76

## INDICE.

	PAGINA
VII.2 Diseño experimental. ....	70
VII.3 Métodos de análisis del producto final. ....	80
VIII. RESULTADOS Y DISCUSION. ....	82
VIII.1 Injerto acrilato de butilo-g-PEBD. ....	82
VIII.2 Injerto acrilato de etilo-g-PEBD. ....	87
VIII.3 Injerto metacrilato de metilo-g-PEBD. ....	88
VIII.4 Injerto Ac. metacrílico-g-PEBD. ....	89
VIII.5 Injerto Ac. acrílico-g-PEBD. ....	90
VIII.6 Discusión de resultados. ....	92
VIII.7 Aspecto económico. ....	140
VIII.7.1 Estudio del mercado. ....	140
VIII.7.2 Evaluación del costo de síntesis de un material poliolefínico modificado. ....	150
VIII.7.2.1 Costo de materia prima. ....	150
VIII.7.2.2 Costo de energía eléctrica. ....	151
VIII.7.2.3 Costo de mano de obra por hora-hombre. ....	152
VIII.7.2.4 Costo de mantenimiento. ....	152
VIII.7.2.5 Balance total económico para producción de la poliolefina modificada a nivel experi- mental. ....	153
IX. APLICACIONES DEL COPOLIMERO INJERTADO Ac. ACRILICO-g- PX-G18450. ....	154
X. CONCLUSIONES. ....	198
XI. REFERENCIAS. ....	199
XII. INDICE DE FIGURAS. ....	203
XIII. INDICE DE TABLAS. ....	212

## PROLOGO.

Las tecnologías de "punta" han obligado al hombre a crear materiales que presenten mejores propiedades que los ya existentes; y con ello, que exista mayor competitividad entre los mismos.

En este sentido, los polímeros han pasado a sustituir la mayor parte de los usos de materiales como: madera, vidrio, cartón, metal, etc., debido a la versatilidad de propiedades que presentan y su bajo costo, así como a la facilidad de procesamiento.

No obstante, la tecnología de la cual se habla ha permitido incluso, crear polímeros con nuevas propiedades fisicoquímicas.

Esta tesis propone una modificación estructural de poliolefinas, mediante una técnica conocida como copolimerización "graft" o copolimerización de injertación, en un medio homogéneo (disolución); la cual les confiere a estos materiales nuevas propiedades que diversifican y aumentan sus usos.

El trabajo se dividió en dos partes:

A) Una parte teórica (o desarrollo teórico), que presenta la información sobre la cual se apoyó la investigación, síntesis caracterización de los productos obtenidos.

B) Una parte experimental (o desarrollo experimental), que describe todo el proceso para llevar a cabo la modificación de dichas poliolefinas mediante la técnica de copolimerización en disolución, la aplicación de estos nuevos materiales y los alcances de la técnica.

A su vez, el desarrollo teórico se encuentra dividido en seis partes que son:

I. OBJETIVOS. Planteando los alcances esperados del trabajo.

II. INTRODUCCION. La cual plantea un panorama general del trabajo

realizado y la importancia de los materiales obtenidos; así como las técnicas instrumentales utilizadas en la caracterización de los productos.

- III. GENERALIDADES. Se dá información de los conceptos involucrados en el trabajo y necesarios en el área de los polímeros.
- IV. METODOS PARA LLEVAR A CABO LA SINTESIS DE COPOLIMEROS INJERTADOS. Se describen en forma general los métodos para obtener este tipo de copolímeros con el soporte bibliográfico necesario y actualizado sobre el tema.
- V. SEPARACION Y PURIFICACION DE COPOLIMEROS INJERTADOS Y SU CARACTERIZACION. Se detallan las técnicas instrumentales utilizadas para llevar a cabo la caracterización.
- VI. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE COPOLIMEROS INJERTADOS. La importancia en la investigación de estos materiales se refleja en el potencial de uso que pueden alcanzar. Aquí se estudian las aplicaciones mas importantes, no perdiendo de vista las propiedades que presentan los materiales desarrollados.

En lo que corresponde a la parte experimental, esta se encuentra dividida en cuatro partes que son:

- VII. MATERIALES Y METODO EXPERIMENTAL. Que describe el el procedimiento para llevar a cabo la síntesis de estos materiales por copolimerización en disolución.
- VIII. RESULTADOS Y DISCUSION. Se presentan las metas alcanzadas y las observaciones realizadas durante el desarrollo del trabajo e incluye una parte importante como lo es un balance económico para la síntesis de estos

materiales a nivel experimental.

- IX. APLICACIONES DEL COPOLIMERO INJERTADO Ac. ACRILICO-g-PX-G18450. En esta parte se seleccionó al copolímero que presentó los mejores resultados (como objetivo propuesto), y se muestran los usos que se le pueden dar al mismo.
- X. CONCLUSIONES. Destacando lo mas importante del trabajo con base a los objetivos planteados.

Para finalizar el trabajo, se consideró conveniente además de incluir las referencias en las cuales se apoyó la investigación, anexar índices de figuras y tablas para un fácil manejo de la tesis.

## I. OBJETIVO GENERAL.

Realizar la funcionalización del polietileno de baja densidad (PX-618450), mediante la inserción de monómeros acrílicos por copolimerización en disolución.

### I.1 OBJETIVOS PARTICULARES.

- 1) Utilizar diferentes monómeros acrílicos en las reacciones de injertación y diferenciar su reactividad.
- 2) Encontrar el monómero acrílico que presente la mayor reactividad (mayor número ácido) y establecer las condiciones óptimas de mayor injertación del mismo.
- 3) Aplicar el copolímero injertado ("graft") que presente mayor número ácido del monómero acrílico más reactivo.

## A. DESARROLLO TEORICO .

## II. INTRODUCCION.

El constante incremento en el uso de polímeros sintéticos ha reemplazado o sustituido la mayor parte de los materiales tradicionales como: la madera, los metales, la cerámica y las fibras naturales; y ha estimulado la investigación hacia estructuras poliméricas más versátiles que presenten un amplio intervalo de propiedades.

Para que tal demanda sea eficiente, se requiere de un conocimiento fundamental de las relaciones estructura-propiedad y costo-desempeño de los materiales poliméricos. Dicho conocimiento puede iniciarse abarcando dos aspectos importantes:

- 1) El aspecto químico: se refiere a la información de la estructura fina, nombrando el tipo de monómero que constituye la

cadena o si existe mas de un tipo de monómero que ha sido utilizado para dicho fin (en el caso de copolímeros); asimismo, los parámetros relacionados con la estructura cristalina-amorfa y sus propiedades físicas involucradas.

2) El aspecto arquitectural: que es concerniente a la cadena polimérica como un todo, y que responde a las preguntas: ¿Es un polímero lineal, ramificado o entrecruzado?, ¿Qué distribución de longitud de cadena existe?, ¿Cuál es la conformación de la cadena y que rigidez presenta?, etc..

Teniendo en consideración estos puntos generales, se puede establecer el uso adecuado de un polímero para un propósito particular. Esto dependerá -como se verá posteriormente-, de si es un polímero parecido al hule, al vidrio o forma fibras; estas características a su vez estan relacionadas con la flexibilidad de la cadena, la simetría, las atracciones intermoleculares, etc..

De acuerdo con el objetivo, este trabajo se enfocó fundamentalmente hacia la síntesis de copolímeros, y específicamente "copolímeros graft", conocidos como copolímeros "injertados" o polímeros "funcionalizados"; caracterizándose porque presentan monómeros o cadenas de monómero injertadas o unidas (de ahí el nombre) a una cadena principal del polímero original. Este cambio en la estructura les permite tener un gran número de aplicaciones, específicamente en el campo de las mezclas y aleaciones de polímeros.

El interés por este tipo de materiales surgió en la última década debido al poco desarrollo de nuevos polímeros y a la necesidad de copolímeros que impartieran mejores propiedades químicas, mecánicas y resistentes a las condiciones ambientales. En este sentido, la mayoría de los trabajos de investigación de este tipo de copolímeros se han enfocado a la modificación del PVC (cloruro de polivinilo), poliestireno y poliolefinas (polietileno, polipropileno, etc.), (36).

Para nuestro caso, el interés se centró en la

funcionalización de poliolefinas. Inicialmente se debe entender el término "funcionalización", como la introducción en cantidades controladas de grupos funcionales dentro de una matriz polimérica original hidrocarbonada y saturada; dicha introducción se lleva a cabo mediante enlazamiento químico y la subsecuente modificación estructural.

Como se sabe de la química orgánica tradicional, las cadenas hidrocarbonadas saturadas son reactivas solo bajo ciertas condiciones de reacción específicas y para un número limitado de reacciones químicas. La mayoría de estas reacciones (especialmente para poliolefinas) se llevan a cabo mediante la formación de radicales libres, las cuales en principio ofrecen muchas posibilidades de variación estructural debido al gran número de sustratos funcionales, en general insaturados, que pueden ser usados en combinación con iniciadores de radicales tales como los peróxidos e hidroperóxidos. Sin embargo, las reacciones con radicales libres presentan varias desventajas, siendo algunas de las principales: baja especificidad de injertación, degradación y entrecruzamiento de macromoléculas y reacciones de polimerización de sustratos funcionales de bajo peso molecular.

Este trabajo describe la funcionalización del polietileno de baja densidad PX-G18450 (en este caso una poliolefina de PEMEX, grado inyección), con grupos funcionales bien definidos (monómeros acrílicos) por copolimerización en un medio homogéneo (disolución) y por la técnica de radicales libres (utilizando un peróxido como iniciador); permitiendo además hacer un estudio cualitativo de reactividades de injertación de los siguientes monómeros: Ac. acrílico, Ac. metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo; a partir de este estudio se eligió al copolímero ideal de los analizados para encontrar las condiciones óptimas de injertación y darle como aplicación la obtención de una formulación de un adhesivo de fusión en caliente (hot melt) para vidrio y metal, y como agente de compatibilización de las mezclas poliméricas PEBD - PET y PEBD - Nylon-66.

Además de cubrir la demanda de materiales con buena

adherencia a los metales. este tipo de copolímeros presentan la siguientes aplicaciones:

- Aislamiento de cables: cintas de aluminio se recubren con estos copolímeros por uno o los dos lados, y se usan como promotores de adherencia entre el recubrimiento interior de polietileno de baja densidad y la capa exterior que puede ser de otro material.
- Recubrimiento de tubería de acero: la tubería de acero bajo tierra, se protege contra la corrosión recubriéndola con cinta de polietileno a la que se le ha puesto una capa de dicho copolímero que le hace adherirse fuertemente al metal.
- Coextrusión de películas: Cuando se coextruyen películas incompatibles, es decir que por su distinta polaridad no tienen ninguna adherencia (como el nylon y el polietileno), se hace un sandwich con el copolímero acrilato-g-polietileno y así quedan unidas.
- Películas para empaques: hojas delgadas de aluminio recubiertas con dichos copolímeros.
- Sellos plásticos para bebidas enlatadas.
- Adhesivos de fusión en caliente que involucran en su formulación ceras: el grado de compatibilidad con las ceras aumenta con el mayor contenido de ácido acrílico.

La caracterización del producto final se llevo a cabo utilizando las técnicas de fotometría I.R., análisis DSC (análisis calorimétrico diferencial de barrido), determinación de su MFI (índice máximo de fluidez de acuerdo al método ASTM-1238), determinación de su densidad (por el método ASTM-D1505), y la técnica de vía húmeda definida para determinación de "número ácido" (de acuerdo al método ASTM-D1380). Por su parte, la caracterización de las mezclas se llevó a cabo por la medición de sus propiedades reológicas (torque máximo y temperatura de fusión en proceso) y un estudio de microscopía electrónica (distribución del tamaño de partícula).

### III. GENERALIDADES .

¿ Qué es un polímero ? . Esta pregunta tan importante hoy en día se relaciona con sustancias que se encuentran esparcidas por todas partes en nuestra vida diaria; que son manipuladas, pero que normalmente se tratan con indiferencia.

Algunas de estas sustancias son nuevas y productos recientes son resultados no esperados en el trabajo experimental de los químicos, algunos se encuentran en la naturaleza y han sido utilizados por el hombre por varios miles de años e incluso algunos forman parte de nuestros cuerpos. Todas estas sustancias que se les llama polímeros o macromoléculas, son moléculas gigantes con intervalos de masas molares de varios miles a varios millones.

Debido a la diversidad de funciones y estructuras encontradas en el campo de las macromoléculas, resulta útil presentar un esquema que agrupe a los materiales bajo encabezados convenientes, y una forma de hacer ésto se muestra en el esquema propuesto en la figura 1.

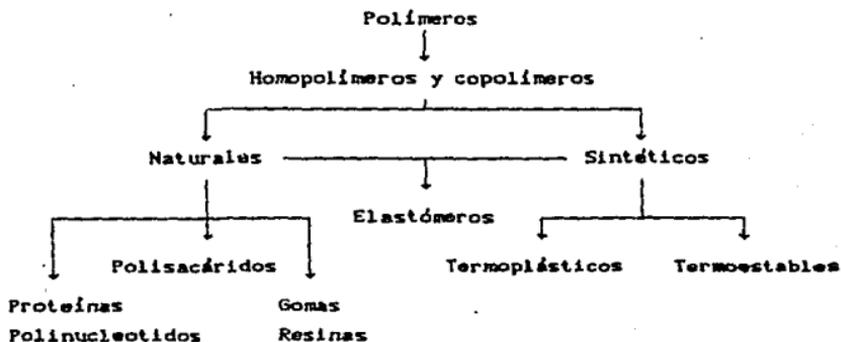


FIGURA 1.- CLASIFICACION GENERAL DE LOS POLIMEROS.

Los polímeros naturales usualmente tienen más estructuras

complejas que los polímeros sintéticos; sin embargo, casi siempre tratamos más con los del segundo grupo cotidianamente.

### III.1 Conceptos básicos.

Es útil considerar el estudio de los polímeros primero a nivel molecular y después a nivel de aplicación. Estas consideraciones pueden ser relacionadas por el análisis de varios aspectos en la siguiente secuencia: síntesis, caracterización, comportamiento mecánico y aplicación; pero antes de discutir las propiedades químicas y físicas, se deben de tener algunos conocimientos básicos previos. Debemos saber lo que es un polímero, como se nombra y como se prepara. Es también útil identificar cuales propiedades físicas son importantes y necesarias para definir la masa molar, la distribución de masa molecular, obtener una apreciación del tamaño y forma molecular; así como reconocer la importancia de las temperaturas de transición (temperatura de fusión ( $T_m$ ) y temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )).

Un polímero es una molécula grande construida a partir de muchas unidades estructurales pequeñas llamadas monómeros, covalentemente unidas a través de un patrón concebible.

El requerimiento esencial para que una molécula pequeña califique como monómero o " bloque de construcción " es que posea dos o más sitios de enlace, a través de los cuales cada uno puede ser enlazado a otros monómeros para formar la cadena polimérica. El número de sitios enlazantes define la funcionalidad del monómero. Por ejemplo, monómeros tales como el ácido hidroxiacético ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) o el cloruro de vinilo ( $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ) son bifuncionales.

Los monómeros bifuncionales forman macromoléculas lineales, pero si los monómeros son polifuncionales, por ejemplo; monómeros que tienen tres o mas sitios enlazantes pueden producir macromoléculas ramificadas (conteniendo tanto enlaces cruzados como ramificados).

Cuando una sola especie de monómero se utiliza para sintetizar una macromolécula a dicho producto se le llama homopolímero, al cual normalmente se le refiere como el polímero más simple. Si las cadenas están compuestas de dos tipos de unidades monoméricas, el material es conocido como copolímero, y si tres diferentes monómeros están incorporados en una cadena da como resultado un terpolímero.

El proceso mediante el cual las moléculas de monómero dan lugar a la molécula del polímero se le llama polimerización, y las dos reacciones más frecuentes mediante las cuales se lleva a cabo este proceso son: "paso creciente" (que involucran reacciones de condensación) y las de adición.

Una polimerización de "paso creciente" se utiliza para monómeros con grupos funcionales tales como -OH, -COOH, -COCl, etc., y es normal, pero no siempre, que se lleven a cabo una sucesión de reacciones de condensación. Consecuentemente la mayoría de los polímeros formados por este camino difieren ligeramente de los monómeros originales porque moléculas pequeñas son eliminadas en la reacción; como por ejemplo, la reacción entre el etilenglicol y el Ac. tereftálico para producir un poliéster mejor conocido como TERILENO y que se muestra en la figura 2.

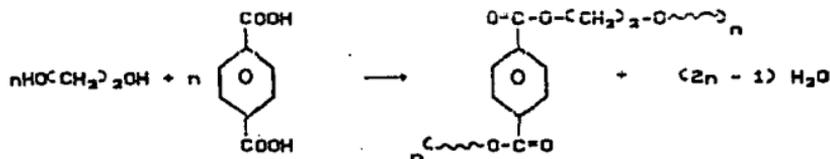


FIGURA 2.- EJEMPLO DE UNA REACCION DE "PASO CRECIENTE".

En las polimerizaciones por adición, para monómeros olefínicos, las reacciones de cadena se llevan a cabo por apertura del doble enlace con radical libre o iniciador iónico. El producto después tiene la misma composición química al igual que el

material inicial. por ejemplo. el acrilonitrilo produce poliacrilonitrilo sin eliminación de una molécula pequeña, como lo muestra la figura 3.

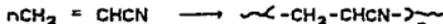


FIGURA 3.- EJEMPLO DE POLIMERIZACION POR ADICION.

La longitud de las cadenas moleculares. dependen de las condiciones de reacción; y se pueden calcular de las mediciones de masas molares.

En lo que respecta a la nomenclatura. el método menos ambiguo de nombrar a un polímero esta basado en sus fuentes. Sin embargo. una amplia variedad de nombres comerciales son comúnmente utilizados. El prefijo poli- se une al nombre del monómero en los polímeros de adición. y así el polietileno. poliacrilonitrilo y poliestireno denotan polímeros preparados de esos monómeros simples. Cuando el monómero tiene un nombre de muchas palabras. como metilmetacrilato. este se encierra entre paréntesis y se antepone el prefijo poli como por ejemplo; poli(metilmetacrilato).

En el caso de los copolímeros. la forma de nombrarlos es indicando primero la palabra copolímero y después el nombre de los monómeros participantes; por ejemplo cuando se forma el copolímero del etileno con el propileno (comercialmente conocidos como EPDM y EPR) se nombra copolímero de etileno-propileno. En el caso de los copolímeros injertados. se indica primero la palabra copolímero seguida por el monómero o monómeros injertados indicando la palabra "inertado" (o -g-); y por ultimo la cadena polimérica a la que fué unido. Por ejemplo cuando se injerta el Ac. acrílico en el polietileno se nombra: Ac. acrílico inertado en polietileno o Ac. acrílico-g-Polietileno. Lo anterior siempre se sigue cuando lo que se injerta es solamente un monómero a la cadena principal; sin embargo. si lo que se está injertando al polímero principal es

otra secuencia diferente (o cadena de otro monómero), entonces el nombre del copolímero empezará con el prefijo poli- seguido de los nombres de los monómeros que integran ambas cadenas, colocando primero el nombre del monómero de la cadena que va a ser injertada, posteriormente la -g- de injertada y finalmente el nombre del monómero de la cadena principal. Por ejemplo en el caso del poliacido acrílico injertado en poliestireno sería poli (ácido acrílico - g - estireno).

### III.2 Copolimerización : características generales.

Una alternativa de mejoramiento es intentar la síntesis de cadenas que contengan más de un monómero y examinar el comportamiento del producto. Por la elección de dos (o quizá mas) monómeros disponibles, A y B, las cadenas que incorporan ambos pueden ser sintetizadas utilizando radicales libres o iniciadores iónicos y muchos productos exhiben mejoramiento de cualidades en comparación con los homopolímeros originales. A lo anterior se le conoce como copolimerización.

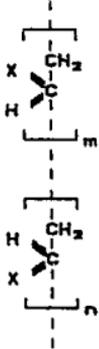
Analizando el caso mas simple de copolimerización en el que se involucran dos monómeros, se pueden obtener una variedad de estructuras enmarcadas en cinco tipos importantes existentes que se muestran en la tabla 1.

Por otro lado, en 1930 un Químico de apellido Staudinger, estableció que cuando dos monómeros copolimerizaban la tendencia de cada monómero a entrar en la cadena podía diferir marcadamente. Lo anterior lo comprobó al hacer reaccionar una mezcla equimolar de los monómeros acetato de vinilo y cloruro de vinilo, resultando que la composición química del producto variaba a través de la reacción y que las proporciones de los monómeros cloruro/acetato en el copolímero cambiaban de 9:3 a 7:3 y luego a 5:3 y finalmente a 3:7 (9).

TABLA 1.- CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS COPOLIMEROS.

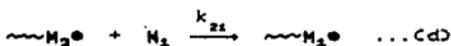
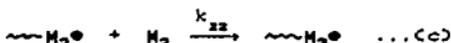
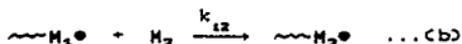
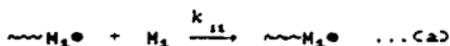
TIPO DE COPOLIMERO	DESCRIPCION DE SU ESTRUCTURA.	ESTRUCTURA
Estadísticos	- Se forman cuando ocurre una propagación irregular y los monómeros entran en la cadena en forma estadística (estructura más común).	--ABBAAAAABAABBBA--
Alternantes	- Cantidades equimolares de dos monómeros se distribuyen en una forma alternante regular en la cadena.	---ABABABA---

TABLA 1.- CONTINUACION.

TIPO DE COPOLIMERO	DESCRIPCION DE SU ESTRUCTURA.	ESTRUCTURA
En bloque	<p>- Puede contener grandes secuencias de un monómero unida a alguna otra secuencia o bloque del segundo. Esto produce copolímeros lineales, aunque también otras combinaciones son posibles.</p>	<p>---AA---BABBB---B---</p>
Injertados	<p>- Es un copolímero en bloque ramificado o no lineal que se forma por el ataque de cadenas de un monómero a la cadena principal de otro polímero.</p>	<p>---AAAAAAAA---            B B            B B            B                 </p>
Bloques estéricos	<p>- Estructura especial que puede ser formada de un monómero donde ahora el rasgo distintivo es la tacticidad de cada bloque; es decir, existe un arreglo estereoquímico diferente en los elementos de cada bloque.</p>	

Este fenómeno conocido como " movimiento de la composición " es una característica de muchas copolimerizaciones y ha sido atribuido a la mayor reactividad de uno de los monómeros en la mezcla. Sin embargo, una pregunta interesante al tema parece surgir: ¿Puede la composición de un copolímero ser predicha cuando éste se prepara con una conversión restringida a una mezcla de dos monómeros?.

Para contestar a la pregunta anterior, se puede utilizar un modelo cinético propuesto por Destal en 1935 (9) para reacciones de homo- y hetero- polimerizaciones, para una polimerización por radicales libres entre dos monómeros  $M_1$  y  $M_2$ , y que establece una ecuación práctica para las siguientes reacciones:



donde  $k_{11}$  y  $k_{22}$  son las constantes para las reacciones de autopropagación y  $k_{12}$  y  $k_{21}$  son las constantes de rapidez correspondientes a las reacciones de propagación cruzada.

Bajo condiciones de equilibrio y asumiendo que la reactividad del radical es independiente de la longitud de la cadena y que

esta solo depende de la naturaleza de la unidad terminal. el grado de consumo de  $M_1$  de la mezcla de reacción es entonces:

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1][M_1^\ominus] + k_{21}[M_1][M_2^\ominus] \dots \text{ec. 1}$$

y para  $M_2$

$$-d[M_2]/dt = k_{22}[M_2][M_2^\ominus] + k_{12}[M_2][M_1^\ominus] \dots \text{ec. 2}$$

La ecuación del copolímero puede ser obtenida dividiendo la ecuación 1 por la 2 y asumiendo que  $k_{21}[M_2^\ominus][M_1] = k_{12}[M_1^\ominus][M_2]$  para condiciones de equilibrio:

$$\frac{-d[M_1] dt}{-d[M_2] dt} = \frac{k_{11}[M_1][M_1^\ominus] + k_{21}[M_1][M_2^\ominus]}{k_{22}[M_2][M_2^\ominus] + k_{12}[M_2][M_1^\ominus]}$$

Reacomodando:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] k_{11} [M_1^\ominus] + [M_1] k_{21} [M_2^\ominus]}{[M_2] [k_{22} [M_2^\ominus] + k_{12} [M_1^\ominus]]} + \frac{[M_1] k_{21} [M_2^\ominus]}{[M_2] [k_{22} [M_2^\ominus] + k_{12} [M_1^\ominus]]}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{k_{11} [M_1^\ominus] + k_{21} [M_2^\ominus]}{k_{22} [M_2^\ominus] + k_{12} [M_1^\ominus]} \right] \left[ \frac{k_{12}}{k_{12}} \right]$$

Como  $k_{12} = k_{21}$ :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \left[ \frac{[M_1]}{[M_2]} \right] \left[ \frac{k_{11}/k_{12} [M_1^\ominus] + [M_2^\ominus]}{k_{22}/k_{12} [M_2^\ominus] + [M_1^\ominus]} \right]$$

Si se define a  $k_{11}/k_{12} = r_1$  y  $k_{22}/k_{21} = r_2$ , entonces:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = [M_1/M_2] [(r_1 [M_1^\ominus] + [M_2^\ominus]) / ([M_1^\ominus] + r_2 [M_2^\ominus])] \dots \text{ec. 3}$$

En la fórmula 3, las cantidades  $r_1$  y  $r_2$  son las razones de reactividad relativa definidas más generalmente como los grados de reactividad de las especies en propagación con su propio monómero entre la reactividad de las especies en propagación con el otro monómero.

La "ecuación de copolimerización" (ecuación 3) proporciona un medio para calcular la cantidad de cada monómero incorporado en la cadena de una mezcla de reacción dada, cuando las razones de reactividad son conocidas. Esta demuestra que si un monómero  $M_1$  es más reactivo que  $M_2$ , entonces  $M_1$  entrará al copolímero más rápidamente y consecuentemente la mezcla de reacción empezará a ser más pobre en  $M_1$  ocurriendo cambios de composición. La ecuación es pues, una expresión "instantánea" que relaciona solo la composición de la mezcla de reacción en un tiempo dado.

Como  $r_1$  y  $r_2$  son obviamente los factores que controlan la composición del copolímero, uno puede obtener valores reales de " $r$ " para cada par de monómeros (comonómeros) si la copolimerización es completamente controlada. Esto puede llevarse a cabo analizando la composición del copolímero formado de un número de mezclas comonoméricas con varias relaciones de  $[M_1]/[M_2]$ , a bajas conversiones (5 a 10% en peso), donde las reactividades de los monómeros no difieren grandemente.

Es de suponerse que la estructura del copolímero será también función de los valores de  $r_1$  y  $r_2$ . De la referencia (39) se han obtenido los posibles arreglos estructurales en función de  $r_1$  y  $r_2$ , y estos se resumen en la tabla 2.

Considerando más a fondo los efectos de los cuales depende la reactividad de los monómeros, se puede decir que los grados de propagación en las polimerizaciones iónicas se ven influenciados por la polaridad de los monómeros; en las reacciones de radicales libres la reactividad relativa de los monómeros puede ser relacionada con la estabilidad por resonancia, polaridad, y de menos importancia los efectos estéricos. Estos tres aspectos se considerarán más profundamente ya que son de interés, pues como ya se mencionó, influyen en las copolimerizaciones por radicales libres.

TABLA 2. - RELACION REACTIVIDAD-ESTRUCTURA PARA UN PAR DE MONOMEROS  $M_1$  Y  $M_2$  CUANDO SE EFECTUA LA COPOLIMERIZACION ENTRE LOS MISMOS.

RELACIONES DE LAS REACTIVIDADES ( $r_1$ Y $r_2$ ) DE LOS MONOMEROS.	ARREGLO ESTRUCTURAL FAVORECIDO EN EL COPOLIMERO.	COMENTARIO	PARES DE MONOMEROS QUE CUMPLEN CON ESTA RELACION.
$r_1 \approx r_2 \approx 1$	Copolímero completamente al azar <sup>1</sup> .	En este caso un macroradical muestra poca o ninguna preferencia por ambos monómeros; y $K_{11} \approx K_{12}$ $K_{22} \approx K_{21}$	Isopreno + Butadieno y Acetato de vinilo + Acetato de isopropenilo
$r_1 > 1$ $r_2 < 1$ pero $r_1 r_2 = 1$	Copolímeros al azar que son difíciles de sintetizar y en algunos casos se favorece más a la homopolimerización.	La diferencia en los valores de $r_1$ y $r_2$ es muy grande. P. ej. $r_1 = 5$ y $r_2 = 0.2$ se ve claramente que $M_2$ entrara con más frecuencia al copolímero que $M_1$ .	Tetrafluoroetileno + Monocloro trifluoroetileno.

NOTA 1: Cuando se cumple esta relación y además  $r_1 r_2 = 1$ , a este tipo de copolímeros se les llama comúnmente en la literatura COPOLIMEROS IDEALES.

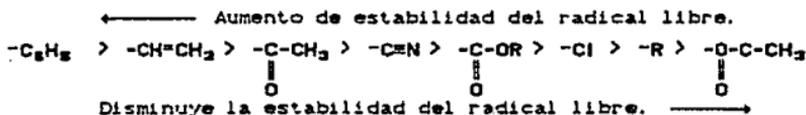
TABLA 2. - CONTINUACION.

RELACIONES DE LAS REACTIVIDADES ( $r_1$ Y $r_2$ ) DE LOS MONOMEROS.	ARREGLO ESTRUCTURAL FAVORECIDO EN EL COPOLIMERO.	COMENTARIO	PARES DE MONOMEROS QUE CUMPLEN CON ESTA RELACION.
$r_1$ Y $r_2 < 1$	Copolímeros con pequeños bloques o estadísticos.	Se forman pequeñas secuencias de $M_1$ y $M_2$ .	Acrilamida + Acrilonitrilo.
$r_1 = r_2 = 0$	Copolímeros alternantes del tipo 1:1.	Estructura alternante regular donde $K_{11}$ y $K_{22}$ son cero.	Fumaronitrilo + $\alpha$ -metil estireno y Anhídrido maleico + Estireno
$0 < r_1 r_2 < 1$	Copolímeros alternantes en general.	Mientras más cercano es el producto $r_1 r_2$ a cero, es más grande la posibilidad de que $M_1$ y $M_2$ alternen de forma más regular.	Acrilonitrilo + Acrilato de metilo

TABLA 2.- CONTINUACION.

RELACIONES DE LAS REACTIVIDADES ( $r_1$ Y $r_2$ ) DE LOS MONOMEROS.	ARREGLO ESTRUCTURAL FAVORECIDO EN EL COPOLIMERO.	COMENTARIO	PAIRES DE MONOMEROS QUE CUMPLEN CON ESTA RELACION.
$r_1$ Y $r_2 > 1$ pero $r_1 r_2 \gg 1$	Copolímeros en bloques grandes.	Grandes secuencias de cada monómero son unidas, y en algunos casos se favorece a la homopolimerización.	Etileno + Propileno

• Efectos de resonancia: Se sabe que la reactividad de un radical libre depende de la naturaleza de los grupos vecinales al radical. Si en un monómero vinílico ( $CH_2 = CHR$ ), el grupo R es capaz de ayudar a la deslocalización de electrones de tipo  $\pi$ , la estabilidad del mismo se incrementará. Algunos de los mas comunes sustituyentes que pueden ser ordenados de acuerdo a la capacidad de deslocalización electrónica son:



Quando un monómero reactivo tiene la posibilidad de formar un radical libre estable, la reactividad del radical seguirá un orden inverso al descrito antes. Esto significa que los monómeros que

contienen sistemas conjugados (estireno, butadieno, acrilatos, acrilonitrilos, etc.) serán monómeros altamente reactivos pero formarán radicales estables y poco reactivos. Contrariamente, monómeros no conjugados (etileno, haluros de vinilo, etc.) son poco reactivos en la formación de radicales libres, pero formarán aductos de reacción inestables y altamente reactivos.

Se ha visto que la supresión de la reactividad radical de un monómero es un efecto mucho más fuerte que el correspondiente aumento de la reactividad del monómero. Para entender lo anterior, se puede poner como ejemplo al estireno, cuyo radical libre es  $10^3$  veces menos reactivo hacia un monómero dado que el radical del acetato de vinilo; sin embargo, como monómero el estireno es solo 50 veces más reactivo hacia un monómero dado que el acetato de vinilo.

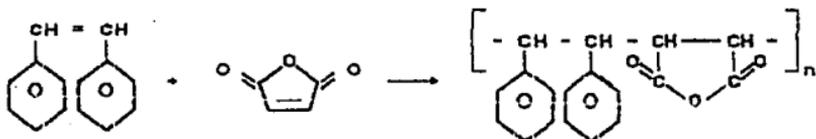
También, del ejemplo anterior se puede ver porque el estireno y el acetato de vinilo son un par de comonómeros pobres; ya que la copolimerización requiere que el radical estable del estireno reaccione con un monómero de acetato de vinilo poco reactivo, y este es un proceso tan lento que favorece a la homopolimerización del estireno.

De lo anterior, se puede decir que una copolimerización eficiente se puede llevar a cabo cuando los comonómeros reaccionantes son ambos reactivos o ambos relativamente no reactivos, pero no cuando uno es reactivo y el otro es no reactivo. Como la mayoría de las generalizaciones, la afirmación anterior no siempre se cumple tan rigurosamente, ya que la resonancia no es el único factor que interviene en el comportamiento de la copolimerización; sino que deben de considerarse los efectos polares y estéricos.

• Efectos polares: Se ha observado que la formación de copolímeros alternantes es más fuerte cuando los comonómeros reaccionantes tienen polaridades diferentes. La polaridad está también determinada por cada grupo funcional. De esta forma, existen sustituyentes que retiran electrones (electroatrayentes), por

ejemplo:  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COCH}_3$ , etc., los cuales disminuyen la densidad electrónica de un doble enlace en un monómero vinílico, mientras que los grupos donadores de electrones (electrodonadores), p. ej.:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{OCOCH}_3$ , etc., incrementan la densidad electrónica. De esta manera, el acrilonitrilo forma copolímeros estadísticos con la metil-vinil-cetona ( $r_1 r_2 = 1.1$ ), mientras que la copolimerización del acrilonitrilo con éteres de vinilo proporciona estructuras alternantes ( $r_1 r_2 = 0.0004$ ).

• **Efectos estéricos:** Los efectos estéricos hacen referencia al impedimento de reacción por efecto de volumen de las moléculas reaccionantes. Sin embargo, las fuerzas polares también ayudan a vencer los efectos estéricos. Ni el anhídrido maleico ni el fumarato de dietilo formarían homopolímeros si ambos reaccionan con estireno, estilbena y éteres de vinilo, ya que formarían copolímeros alternantes debido a las fuertes interacciones polares. Por ejemplo, la reacción entre el *cis*-estilbena y el anhídrido maleico es:



Todos los factores mencionados anteriormente contribuyen a determinar el grado de una copolimerización, pero de una manera tal que es difícil determinar la magnitud de cada efecto.

Se ha intentado correlacionar las tendencias de copolimerización con bases empíricas y aproximaciones útiles. Un esquema de este tipo conocido como "esquema Q-e", fué propuesto por Alfrey y Price (9); quienes denotaron las reactividades o efectos resonantes del monómero por la cantidad Q y los radicales por P, mientras las propiedades polares fueron asignadas

a un factor  $e$  el cual se asume ser el mismo para ambos monómeros y sus radicales.

Ellos establecieron la siguiente expresión para encontrar una constante de reacción de propagación cruzada:

$$K_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \dots \text{ec. 4}$$

donde  $P_1$  relaciona al radical  $M_1\cdot$  y  $Q_2$  al monómero  $M_2$ . La ecuación 4 ha sido comúnmente llamada " el esquema Q - e " y puede ser usada para predecir la reactividad de los monómeros y extender su aplicación a encontrar los valores de  $r_1$  y  $r_2$ , de la forma siguiente:

$$r_1 = (K_{11}/K_{12}) = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \dots \text{ec. 5}$$

$$r_2 = (K_{22}/K_{21}) = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \dots \text{ec. 6}$$

y

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2] \dots \text{ec. 7}$$

En este modelo se eligió arbitrariamente al estireno para establecer valores de referencia para  $Q = 1.0$  y  $e = -0.8$ , y en base a estos valores se pueden obtener otros valores de  $Q$  y  $e$  para otros monómeros (como se muestra en la tabla 3).

De la tabla 3 se puede ver que para los sustituyentes capaces de conjugarse con el doble enlace los valores de  $Q > 0.5$ , mientras que para los grupos tales como Cl, OR y alquilo,  $Q < 0.1$ , de tal modo que esto refleja que  $Q$  es una medida de la estabilización resonante.

Los valores de  $e$  son también informativos; por ejemplo, el anhídrido maleico con dos grupos laterales fuertemente electroatrayentes tiene un  $e = -2.23$  indicando un doble enlace menos electronegativo. Esto origina una repulsión de otras moléculas de anhídrido maleico y por lo tanto la homopolimerización no se lleva a cabo tan fácilmente. Similarmente, el isobutileno tiene un  $e = -1.1$  y la repulsión de

monómeros parecidos es también una fuerte posibilidad. Sin embargo, la copolimerización de monómeros con cargas opuestas en sus  $e$  tiene lugar muy fácilmente.

No obstante, este modelo tiene las siguientes desventajas: los efectos estéricos son ignorados, se utilizan los mismos valores de  $e$  tanto para los monómeros como para sus radicales y esta consideración es dudosa y además algunos monómeros etilénicos monosustituídos no encajan bien en la determinación de los valores del modelo; sin embargo, proporciona una vía cualitativa útil en la predicción de copolímeros.

TABLA 3. - VALORES DE Q Y e PARA DIFERENTES MONOMEROS.

MONOMERO	Q	e
Estireno (Referencia)	1.0	-0.8
Acrilonitrilo	0.80	1.20
1,3-Butadieno	2.39	-1.05
Isobutileno	0.033	-0.95
Etileno	0.015	-0.20
Isopreno	3.33	-1.22
Anhídrido maleico	0.23	2.25
Metacrilato de metilo	0.74	0.40
$\alpha$ -Metil estireno	0.98	-1.27
Propileno	0.002	-0.78
Acetato de vinilo	0.025	-0.25
Cloruro de vinilo	0.044	0.20

III.3 Propiedades importantes en la caracterización de los polímeros: distribución de pesos moleculares, cristalinidad, temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperatura de fusión ( $T_m$ ).

Existen muchas propiedades y parámetros importantes con los cuales se puede llevar a cabo la caracterización de cualquier

polímero; sin embargo, en esta sección solo se mencionaran aquellos que se consideran determinantes y las que se utilizan con más frecuencia en la caracterización de los productos finales obtenidos en esta tesis.

### III.3.1 Distribución del peso molecular.

Una de las principales características que distingue a un polímero sintético de una molécula simple es la inhabilidad para asignar una masa molar al polímero. Esto es consecuencia del hecho de que en una reacción de polimerización la longitud de la cadena formada está determinada por eventos al azar. El producto obtenido es una mezcla de cadenas de diferente longitud -una distribución de longitudes de cadenas- las cuales en muchos casos pueden ser calculadas estadísticamente. De esta forma, el polímero se caracteriza por una distribución de masas molares y los promedios de masa molar asociados, más que por un solo valor de masa molar. Las distribuciones típicas se muestran en la figura 4, dicha distribución se puede describir como una variedad de promedios, los cuales se describen de forma resumida en la tabla 4; además de los métodos para obtenerlos.

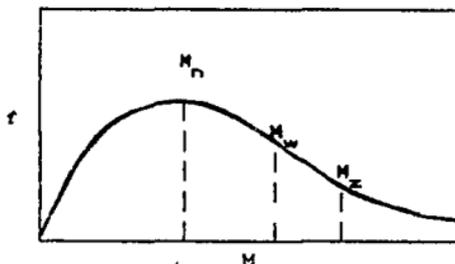


Figura 4.- Distribuciones típicas de masas molares para muestras poliméricas sintéticas. donde "f" es la fracción del polímero en cada intervalo de M considerado.

TABLA 4.- MASAS MOLARES DE LOS POLIMEROS Y METODOS PARA OBTENERLAS.

TIPO DE MASA MOLAR	DEFINICION <sup>a</sup>	METODOS PARA DETERMINARLA Y REFERENCIAS.	EJEMPLO EN UNA MUESTRA POLIMERICA CON 4 CADENAS DE DISTINTAS MASAS MOLARES: A=100,000; B=200,000; C=50,000 Y D=1'000,000 g/mol EN LA RELACION 1:5:3:1 RESPECTIVAMENTE.
Peso molecular numérico [M] <sub>n</sub> : Promedia el peso molecular de cada molécula presente en la muestra.	$[M]_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$ $[M]_n = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i / M_i)}$ $W_i = N_i M_i N_A$	- Medición de la presión osmótica (49). - Ebuliometría (49). - Disminución de la presión de vapor (49).	$M_n \text{ (g/mol)} = \frac{A + (5 \times B) + (3 \times C) + D}{1 + 5 + 3 + 1}$ $= 3.8 \times 10^5$

NOTA 2:  $N_i$  = representa el número de moléculas de especies "i" de masa molar  $M_i$  y peso  $W_i$ .

( ) = indican que es el valor promedio (por convención son normalmente omitidos).

$N_A$  = número de Avogadro.

TABLA 4. - CONTINUACION.

TIPO DE MASA MOLAR	DEFINICION <sup>2</sup>	METODOS PARA DETERMINARLA Y REFERENCIAS.	EJEMPLO EN UNA MUESTRA POLIMERICA CON 4 CADENAS DE DISTINTAS MASAS MOLARES: A=100,000; B=200,000; C=50,000 Y D=1*000,000 g/mol EN LA RELACION 1:5:3:1 RESPECTIVAMENTE.
<p>Peso molecular másico [M]<sub>v</sub> ; Se basa en el tamaño de las moléculas.</p>	$[M]_v = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$ $[M]_v = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$	<p>- Mediciones de dispersión de luz (49). - Microscopía electrónica. (49).</p>	$M_v = \frac{(1 \times A^2) + (5 \times B^2) + (3 \times C^2) + (1 \times D^2)}{A + (5 \times B) + (3 \times C) + D}$ <p>M<sub>v</sub> = 4.1 × 10<sup>5</sup></p>
<p>Z-promedio [M]<sub>z</sub> = Es un prom. de una distribución estadística de las masas molares de las moléculas individuales.</p>	$[M]_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$ $[M]_z = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i}$	<p>- Ultracontrifugación (49).</p>	<p>Sustituyendo en la fórmula: M<sub>z</sub> = 7.22 × 10<sup>5</sup> g/mol</p>

TABLA 4. - CONTINUACION.

TIPO DE MASA MOLAR	DEFINICION <sup>2</sup>	METODOS PARA DETERMINARLA Y REFERENCIAS.	EJEMPLO EN UNA MUESTRA POLIMERICA CON 4 CADENAS DE DISTINTAS MASAS MOLARES: A=100,000; B=200,000; C=50,000 Y D=1'000,000 g/mol EN LA RELACION 1:5:3:1 RESPECTIVAMENTE.
Peso molecular promedio viscosimétrico <sup>3</sup> [M] <sub>v</sub> : Es una masa que cae en el intervalo de M <sub>n</sub> M <sub>v</sub> .	$[\eta] = KM_v^\alpha$	- Viscosimetría de polímeros en disolución (49).	- Interpolación de la curva patrón: $[\eta]$ Vs. [concentración del polímero], a dilución infinita.

(TABLA TOMADA DEL MANUAL QUE MARCA LA REFERENCIA 49).

NOTA 3: Donde K y  $\alpha$  son constantes características de cada polímero,  $M_v$  es la masa molar y  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca.

Como las técnicas utilizadas para estimar la masa molar de los polímeros emplean diferentes métodos para promediar, es útil utilizar más de una técnica para obtener dos o mas promedios para la caracterización adecuada de la macromolécula.

### III.3.2 Cristalinidad.

Todos los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo a su estructura molecular en cristalinos y amorfos.

En los sólidos cristalinos, las moléculas se encuentran ordenadas en tres dimensiones. Esto es lo que se llama ordenamiento periódico y lo pueden tener los sólidos cristalinos constituidos por moléculas pequeñas. En el caso de los polímeros, las cadenas son muy largas y fácilmente se enmarañan y, además, en el estado fundido se mueven en un medio muy viscoso, así que no puede esperarse en ellos un orden tan perfecto.

Algunos polímeros exhiben ordenamiento parcial en regiones llamadas cristalitas. Una sola macromolécula no cabría en uno de esos cristalitas, así que se dobla sobre ella misma y además puede extenderse a través de varios cristalitas. En ésta, se distinguen regiones de dos clases: las cristalinas, en las que las cadenas dobladas varias veces en zigzag están alineadas formando las agrupaciones llamadas cristalitas; y otras amorfas, en las que las cadenas se enmarañan en un completo desorden, las cuales a su vez se unen a algunas cadenas que participan en varios cristalitas, actuando como moléculas conectoras.

Un enfriamiento muy rápido puede reducir considerablemente el grado de cristalinidad, originando un ordenamiento de moléculas amorfo; mientras que un enfriamiento lento da origen a un polímero más cristalino.

Los cristalitas también pueden agruparse de otras maneras, generando fibrillas; cuya formación depende de factores tales como la flexibilidad de las cadenas y las interacciones entre ellas, el peso molecular del polímero, la velocidad de enfriamiento y en muchos casos del tipo de esfuerzos a que se somete el material

durante el procesamiento.

Existen dos factores estructurales que favorecen la cristalización en los polímeros:

1. La regularidad de la estructura molecular hace posible que las moléculas se acomoden en una red cristalina. Dicha regularidad depende a su vez de varios factores como:

a) Simetría : mientras más simétrica sea una molécula del polímero, éste será más cristalino.

b) Tacticidad : Los polímeros isotácticos y sindiotácticos tienen regularidad estructural y son cristalinos, mientras los atácticos son amorfos.

c) Peso molecular: Estos efectos ya se han discutido anteriormente. Pero de forma general, los polímeros de bajo peso molecular tienen una alta concentración de extremos que disminuyen la cristalinidad.

Por otra parte, los polímeros de muy alto peso molecular tienen dificultad para cristalizar, debido a que las cadenas muy largas se enmarañan más.

d) Copolimerización: La copolimerización en general destruye la regularidad estructural y baja el grado de cristalinidad a menos de que se trate de copolímeros alternados.

2. La polaridad de las moléculas aumenta la atracción entre cadenas adyacentes y, en consecuencia, la atracción que tiende a colocarlas ordenadamente en el cristal y a mantenerlas firmemente en él. Si las fuerzas polares entre átomos y grupos químicos en moléculas adyacentes son suficientemente altas, las fuerzas que favorecen la ordenación de las moléculas serán mayores y los cristales retendrán su identidad a mayores temperaturas. En consecuencia, la temperatura de fusión está

relacionada con la polaridad de los polímeros.

Para que un polímero cristalice, sus moléculas deben tener suficiente flexibilidad, es decir, la movilidad necesaria para colocarse en posiciones precisas durante el proceso de cristalización.

Por otro lado, el efecto de la temperatura sobre la cristalización de los polímeros es "drástico", ya que por una parte, se requieren temperaturas altas para impartir a las moléculas poliméricas suficiente energía cinética (movilidad) y que puedan acomodarse en la red cristalina. Pero solo a bajas temperaturas van a permanecer en forma estable en los cristales.

El balance entre esas dos condiciones produce una velocidad máxima de cristalización a una temperatura intermedia.

### III.3.3 Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperatura de fusión ( $T_m$ ).

Hay dos formas por medio de las cuales un polímero puede pasar de la fase sólida a la fase líquida, dependiendo de la organización interna de las cadenas en la muestra. Los diferentes tipos de respuesta térmica se pueden observar por los cambios de volumen, como lo muestra la figura 5.

Un polímero puede ser completamente amorfo en el estado sólido. El cambio de volumen (figura 5) en los polímeros amorfos sigue la curva A-D. En la región C-D el polímero está en el llamado estado vítreo, solo si la muestra es calentada y pasa a través de la temperatura  $T_g$ , llamada temperatura de transición vítrea, más allá de esta temperatura el polímero adquiere un aspecto suave y viscoso parecido al hule (muchas veces referido como aspecto viscoelástico). Esta es una temperatura importante porque marca el punto donde hay cambios importantes de propiedades y el material puede ser fácilmente deformado; es decir, el material se vuelve dúctil por arriba de  $T_g$ . Un continuo incremento en la temperatura convertirá al polímero viscoelástico en un líquido viscoso.

En un polímero perfectamente cristalino (estado de cristalitos) no se observará la temperatura de transición vítrea debido a la ausencia de cadenas en desorden en la muestra. El polímero cristalino de ser calentado seguiría la curva H-B-A; y en la temperatura  $T_m^0$ , se observará la fusión del mismo y el polímero se convertirá en un líquido viscoso.

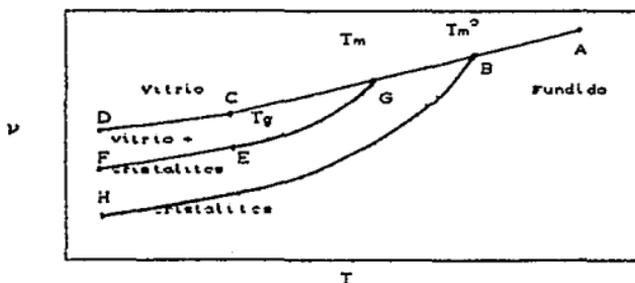


Figura 5. Representación esquemática del cambio específico de volumen  $v$  de un polímero con la temperatura  $T$  para (i) una muestra completamente amorfa (A-C-D), (ii) una muestra semicristalina (A-G-F), y (iii) un material perfectamente cristalino (A-B-H).

Los polímeros perfectamente cristalinos prácticamente no se encuentran; por su parte, los polímeros semi-cristalinos por contener porciones de regiones ordenadas y desordenadas en la misma muestra presentan tanto  $T_g$  como  $T_m$ , correspondiendo a dichas regiones mencionadas antes y siguen una curva similar a F-E-G-A al ser calentados. Como  $T_m^0$  es la temperatura de fusión de un polímero perfectamente cristalino de elevada masa molar,  $T_m$  es frecuentemente más baja y también comúnmente se presenta más que como un punto, como un intervalo de fusión, debido a que los polímeros semicristalinos contienen un espectro de longitudes de cadena y cristalitos de varios tamaños y con muchos defectos. Esas

imperfecciones hacen disminuir a  $T_m$  y los valores experimentales también pueden verse influidos por la historia térmica de la muestra (es decir, si la muestra tuvo antes exposición al calor o si fue moldeada antes, etc.). Algunos otros factores que influyen en dichas temperaturas, principalmente en la  $T_g$  (ya que como se dijo, es más común encontrar polímeros semi-cristalinos), y que son de interés mencionarlos, son los que muestra la tabla 5.

TABLA 5.- ALGUNOS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA DE LOS POLIMEROS SEMI-CRISTALINOS.<sup>4</sup>

FACTOR	CONSECUENCIA
Flexibilidad	Mientras más flexible es una cadena, más bajo será el valor de la $T_g$ .
Rigidez	Mientras más rígida es una cadena, más alto será el valor de su $T_g$ .
Fuerzas inter-moleculares.	Mientras más intensas sean estas fuerzas, tenderá a aumentar tanto el valor de $T_g$ como la cristalinidad.
Factores estéricos.	Una alta $T_g$ se obtendrá cuando grandes grupos unidos a la cadena tiendan a restringir sus rotaciones internas, o grupos voluminosos que impidan la cristalización del polímero; excepto cuando existan arreglos regulares como en las cadenas isotácticas y sindiotácticas.

En lo que corresponde a la dureza, es importante profundizar un poca más, ya que como se verá; este factor influye de gran manera en las temperaturas de cualquier tipo de polímero.

NOTA 4.- Esta tabla se tomó de la referencia 9 en su página 14.

En este sentido, es importante regular el grado de dureza en las cadenas, ya que cadenas rígidas tienden a la formación de fibras, mientras que las cadenas flexibles originan elastómeros mejores. La flexibilidad de un polímero depende de la facilidad con la que los enlaces de las cadenas principales puedan rotar. Cadenas altamente flexibles rotarán con facilidad adquiriendo varias conformaciones, mientras que las rotaciones internas de los enlaces de cadenas rígidas estarán prácticamente impedidas.

Se pueden llevar a cabo variaciones en la dureza de las cadenas mediante la incorporación de diferentes grupos en las mismas y los resultados pueden seguirse mediante los cambios en los valores de  $T_m$  y  $T_g$  en series de polímeros diferentes.

Se puede empezar por considerar una estructura general  $[-(CCH_2)_m-X]_n$ , donde "m" y "X" varían. El efecto de la incorporación de diferentes enlaces a la cadena de carbono se ilustra en la tabla 6.

Tabla 6.- Efecto de varios enlaces sobre  $T_m$  cuando son incorporados dentro de una cadena de carbonos.<sup>5</sup>

Grupo polimérico	Unidad repetitiva	$T_m / ^\circ K$					
		m	2	3	4	5	6
Poliétileno	$[-(CH_2)_m-]$	400	--	--	--	--	--
Poliéster	$[-(CH_2)_mCO-O-]$	395	335	320	335	325	
Policarbonato	$[-(CH_2)_m-O-CO-O-]$	312	320	330	318	320	
Poliéter	$[-(CH_2)_m-CH_2-O-]$	308	333	--	--	--	
Poliámidá	$[-(CH_2)_mCO-NH-]$	508	538	532	498	508	
Polisulfona	$[-(CH_2)_mCH_2-SO_2-]$	573	514	516	493	--	

La flexibilidad de la cadena se vé incrementada por grupos tales como  $(-O-)$ ,  $(-CO-O-)$  y  $(-OCO-O-)$ . Esto se demuestra

NOTA 5.- consultar referencia (9).

también por valores relativos de  $T_m$  mas bajos que el polietileno tomado como referencia. La inserción de grupos polares como  $(-\text{SO}_2-)$  y  $(-\text{CONH}-)$  aumentan el valor de  $T_m$ , porque los enlaces intermoleculares tienden a estabilizar las cadenas en las formas extendidas de los cristalitas.

La dureza de la cadena también aumenta cuando un anillo se incorpora a la cadena (ver tabla 7).

La mayoría de los factores discutidos hasta ahora tienen gran influencia sobre  $T_g$  y  $T_m$  de muchas maneras; a pesar de esto, el hecho de que  $T_m$  es una transición termodinámica de primer orden, mientras que  $T_g$  no lo es, da la posibilidad de encontrar una relación simple entre ellas.

Tabla 7. Efecto de anillos aromáticos sobre la dureza de la cadena.

Estructura	$T_g$ / °K	$T_m$ / °K
$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	188	400
$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$	208	339
$(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-)_n$	--	cerca de 653
$(-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)_n$	342	538
$(-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-)_n$	320	538
$(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-)_n$	--	613
$(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)_n$	--	cerca de 773
$(-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO}-)_n$	546	cerca de 635 (descomposición)

NOTA C. - TRANSICION TERMODINAMICA DE PRIMER ORDEN. aquella en la que existe una discontinuidad en el volumen específico, como la fusión, la evaporación, etc..

De esta forma, existe una correlación que se representa en la figura 8, donde la relación  $(T_g/T_m)$  cae entre 0.5 y 0.8 para cerca de un 80% de los homopolímeros lineales.

Obviamente, se puede intentar controlar la  $T_m$  y la  $T_g$  de una cadena simple para variar la flexibilidad, simetría, tacticidad, etc.; aunque esto está limitado a altas  $T_m$  y  $T_g$  o bajas, ya que de hecho ni  $T_m$  ni  $T_g$  pueden controlarse por separado.

Hasta ahora se ha hablado de homopolímeros, pero ¿Qué sucede en el caso de los copolímeros?. La simetría axial en una cadena es el principal factor en determinar la habilidad de la misma para formar cristalitas, y una forma de alterar el contenido cristalino es incorporando alguna irregularidad estructural en la cadena. Lo anterior se puede llevar a cabo mediante la inclusión controlada dentro de la cadena del homopolímero lineal formado por unidades A con cantidades variables del monómero B, cuyo propósito es destruir la regularidad de la estructura.

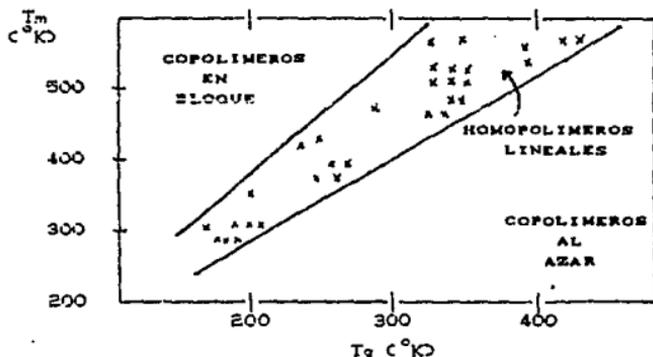


Figura 8. Correlación de la  $T_m$  contra  $T_g$  para homopolímeros lineales, donde  $(T_m/T_g)$  cae en el intervalo de 0.5 a 0.8.

Esto origina una disminución gradual en  $T_m$  como se

muestra en la figura 7. La línea discontinua representa la posibilidad de que, en un intervalo de composición media, la disminución de la regularidad es tan grande que el material se hace completamente amorfo. Esta situación se obtiene algunas veces cuando se prepara un terpolímero (9). La inclusión al azar de dos tipos de unidades en la cadena rompe tanto la simetría como el espaciamiento regular de los sitios de enlace-hidrógeno, resultando en un descenso de la  $T_m$ .

La  $T_g$  no se ve afectada de la misma forma que  $T_m$ , porque  $T_g$  es más bien función de las diferencias en la flexibilidad de la cadena. Esto significa que la respuesta de  $T_g$  al cambio en la composición del copolímero es bastante diferente y esto proporciona un significado de que el control de  $T_m$  y  $T_g$  es independiente para este caso, constituyendo una importante característica de los copolímeros.

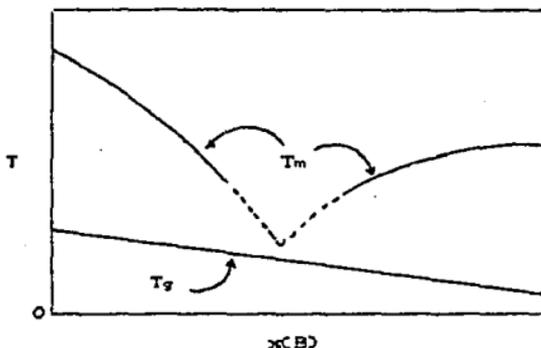


Figura 7. Representación esquemática de  $T_m$  y  $T_g$  como función de la composición del copolímero representada por la fracción mol  $x(B)$  de B.

Una expresión cuantitativa que permite explicar la disminución de la temperatura de fusión puede ser derivada termodinámicamente, en términos de la composición y la entalpía de

fusión  $\Delta H_u$  de un polímero A por:

$$1/T_m^{AB} - 1/T_m^A = - (R/\Delta H_u) \ln x_A \quad \text{.. ec. 8}$$

donde  $T_m^{AB}$  y  $T_m^A$  son la temperatura de fusión del copolímero AB y del polímero puro A respectivamente, y  $x_A$  es la fracción mol de A en el copolímero.

Más adelante se hablará de los cambios de  $T_m$  y  $T_g$  para el caso particular de los copolímeros en bloque, ya que como se verá los copolímeros "graft" presentan propiedades muy parecidas a este tipo de copolímeros.

### III.4 Copolímeros en bloque y Copolímeros "graft" o de injertación.

Muchos investigadores ubican a los copolímeros "graft" dentro de los copolímeros en bloques debido a que presentan características estructurales y propiedades muy parecidas. Sin embargo, se puede establecer una diferencia estructural muy significativa para ambos, ya que los copolímeros en bloque se encuentran formados como su nombre lo indica por bloques o partes en la cadena principal de un solo monómero alternadas con otras de otro monómero u otros monómeros diferentes en forma lineal y formando la cadena principal de dicho copolímero. Por su parte, los copolímeros "graft" forman cadenas laterales en algunos casos o simplemente se lleva a cabo la inserción del monómero en la cadena principal del polímero mediante la sustitución de un protón o aprovechando la presencia de insaturaciones o halógenos (Br o Cl) en la cadena.

Una representación esquemática de lo anteriormente mencionado se muestra en la figura 9, donde se puede apreciar la diferencia estructural de los copolímeros en bloque y los injertados.

Todos los copolímeros injertados presentan dos características estructurales generales: 1) una cadena principal

de polímero "A" a la cual se encuentran unidas; y, 2) un número de secuencias de monómero "B" como se muestra en la figura 8. Hay un número considerable de naturalezas químicas de las cadenas principales y de los segmentos injertados; sin embargo, las técnicas para llevar a cabo dicha injertación se pueden enmarcar dentro de tres métodos generales que son: transferencia de cadenas, activación de una primer molécula e introducción de grupos funcionales dentro del polímero, los cuales se verán mas detalladamente después.

Esta clase de polímeros híbridos proporciona la base de un número comercialmente importante de materiales poliméricos tales como: poliestireno de alto impacto, ABS (acrilonitrilo - butadieno - estireno) y MBS (metacrilato-butadieno-estireno).

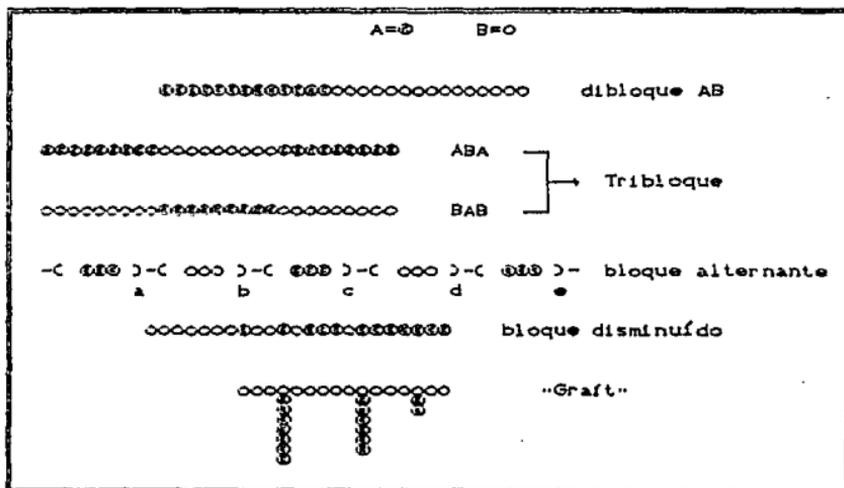


FIG. 8. - COPOLIMEROS EN BLOQUE E INJERTADOS.

Los copolímeros "graft" son generalmente preparados por radicales libres, aniónicos o catiónicos (transferencias de cadenas). Los tipos apropiados de polímeros principales utilizados en esos métodos se muestran en la tabla 8.

Las reacciones de polimerización en el paso de crecimiento de cadenas producen sistemas entrecruzados debido a su difuncionalidad.

Por otra parte, la polimerización por radicales libres es la técnica mas antigua y la mas ampliamente utilizada para la preparación de los copolímeros injertados; la cual se puede llevar a cabo por una gran variedad de métodos experimentales (38) y (39).

La copolimerización "graft", ha tomado gran auge debido a que gran parte de los productos obtenidos adquieren las propiedades de los homopolímeros originales y en la mayoría de las veces las superan -como ya se ha mencionado-, siendo de gran aplicación también en la obtención de poliestireno de impacto-modificado; pero sobre todo, la principal aplicación que se le ha dado a estos materiales es dentro del campo de mezclas y aleaciones poliméricas actuando como agentes de compatibilización, entendiéndose por agente de compatibilización, una sustancia de funcionalidad tal que permita el acoplamiento físico (y en algunas ocasiones químico) de dos o mas materiales poliméricos. Debido a esto, en algunos artículos y patentes se describe a los copolímeros "graft" como polímeros "funcionales", ya que la inserción de grupos funcionales (Ac. carboxílicos, ésteres, alcoholes, etc.) en la cadena principal origina cambios físicos del material (principalmente cambios en la polaridad), que permite darle otro tipo de aplicaciones diferentes a las que el homopolímero original tenía.

TABLA B. SITIOS REACTIVOS COMUNES DE POLIMEROS PRINCIPALES PARA LLEVAR A CABO LA INSERCIÓN.

MECANISMO	SITIO REACTIVO	ESTRUCTURA PRINCIPAL O ENLAZANTE.
Radical libre	protón alílico	$\begin{array}{c} \text{---CHCH=CHCH---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Radical libre	Hidroperóxido	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{C---} \\   \\ \text{O-OH} \end{array}$
Radical libre	Redox	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CH---} \\   \\ \text{OH} \end{array} + \text{Ce}^{4+}$
Catiónico	PVC alílico y Cl terciario	$\begin{array}{c} \text{---CHCH} = \text{CH---CH}_2\text{C} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$
Aniónico	grupo éster	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{C---} \\   \\ \text{C=O} \\   \\ \text{O-CH}_3 \end{array}$

#### IV. METODOS PARA LLEVAR A CABO LA SINTESIS DE COPOLIMEROS INJERTADOS.

Existen tres métodos generales para llevar a cabo la preparación de copolímeros "graft" que son: (a) transferencia de cadenas (donde un monómero se polimeriza en presencia del polímero a ser injertado), (b) activación de una molécula polimérica; y, (c) introducción de grupos funcionales reactivos dentro del polímero.

##### IV.1 Transferencia de cadenas.

Tres componentes son necesarios para llevar a cabo la injertación por transferencia de cadenas: el polímero, el monómero y un iniciador. La función del iniciador es la de polimerizar al monómero para formar un radical libre o ión polimérico (algunas veces al radical libre se le llama macroradical). El crecimiento de la cadena del monómero que se está polimerizando termina por la transferencia al polímero principal (sobre el cual va a ser injertado), dejando un radical libre o ión sobre dicho polímero. Entonces, la copolimerización "graft" tiene lugar a partir del radical polimérico o ión.

Alternativamente, el mismo iniciador radical o ión puede atacar directamente al polímero original para formar un radical libre o ión sobre la cadena principal, el cual inicia la polimerización del monómero.

En este caso, el agente de transferencia (del cual recibe el nombre este método de copolimerización "graft") puede ser entonces un radical libre, un catión o un anión.

##### IV.1.1 Transferencia de cadenas por radicales libres.

A este tipo de técnica en algunos textos se le conoce también como injertación "de parte de" (from); y consiste de la creación de sitios activos en forma de radicales libres sobre la cadena del polímero capaces de iniciar al crecimiento de otras cadenas

laterales de un segundo monómero. La formación del radical libre se puede llevar a cabo de dos formas:

1) sustrayendo hidrógenos lábiles de la cadena polimérica dejando un radical libre por cada hidrógeno sustraído; y,

2) eliminando otro tipo de elementos diferentes al hidrógeno; por ejemplo, los halógenos; o sobre elementos como el oxígeno. La iniciación se puede llevar a cabo utilizando peróxidos, técnicas de irradiación o métodos térmicos.

De esta forma, se pueden mencionar algunos ejemplos de injertos que han sido sintetizados por las dos formas de iniciación de radicales libres; como la síntesis de copolímeros "graft" de poliolefinas con monómeros acrílicos; por ejemplo la síntesis del poli(ácido acrílico -g- propileno) o el poli(metilmacrilato -g- polietileno), llevadas a cabo por Hsiao G. y Huang W. mediante la técnica de preirradiación de la cadena poliolefínica con  $Co^{60}$  (19); ó los injertos de anhídrido maleico-g- polietileno de baja densidad y poli(anhídrido maleico-g-etileno), que fueron sintetizados por Gabara W. y Porejko S. (15) y (16), mediante la utilización de un medio homogéneo (copolimerización en disolución) y con la presencia de radicales iniciadores de peróxidos como el peróxido de benzofilo y el azobisisobutironitrilo (AIBN).

Por otra parte, también se pueden mencionar trabajos de síntesis por la segunda forma de iniciación de radicales libres que principalmente se han llevado a cabo sobre el PVC utilizando diferentes técnicas. Por ejemplo, Ravve y Khamis (47) sintetizaron el injerto de monóxido de butadieno sobre PVC utilizando peróxido de benzofilo como iniciador en suspensión acuosa, para obtener un PVC de alto impacto.

También se han preparado injertos tipos interpolímeros cuando el PVC fue calentado y mezclado con polietileno, polipropileno y polivinil acetato en un mezclador intensivo tipo "Bambury" con

peróxido de benzofilo o azobisisobutironitrilo como iniciadores. Tales interpolímeros han sido utilizados en la fabricación de botellas por inyección y soplado (48).

Recientemente, se han desarrollado técnicas térmicas más modernas, como la copolimerización de estireno sobre PVC en presencia de cloruro de titanio (III) en DMF a 71°C (38), el mecanismo de reacción involucra la ruptura homolítica del enlace C-Cl en el PVC por el  $TiCl_3$ , proporcionando un sitio activo para la iniciación del injerto.

La efectividad de la injertación por la técnica de radicales libres es función de la reactividad y la polaridad tanto del sitio radical como del monómero utilizado. En este sentido, la longitud de cada injerto dependerá del grado de iniciación y la concentración del monómero, pero el mecanismo por el cual la terminación del crecimiento del radical que se lleva a cabo determinará la cantidad de ramificaciones y entrecruzamientos en el sistema. Dicha terminación se puede llevar a cabo de dos formas: por combinación o por desprotonación; las cuales se muestran en la figura 9.

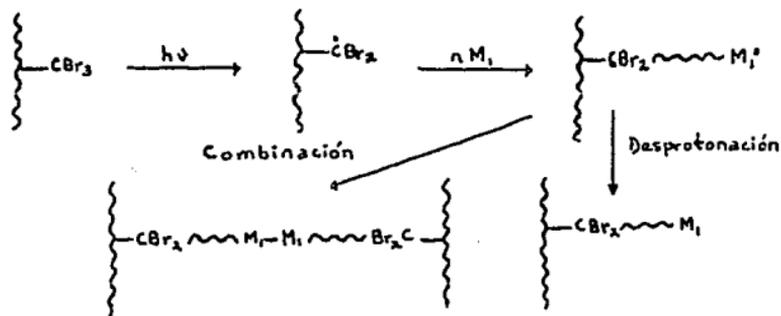


FIG. 9. - MECANISMOS DE COMBINACION Y DESPROTONACION.

Si la terminación es exclusivamente por combinación, entonces el entrecruzamiento será alto.



#### IV.1.3. Transferencia aniónica de cadenas.

La copolimerización catiónica puede ser dividida en dos grandes categorías: 1o.; iniciación en la cadena principal; y. 2o.; acoplamiento a la cadena principal.

##### IV.1.3.1 Iniciación en la cadena principal.

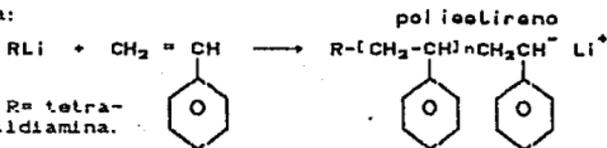
En la forma de iniciación en la cadena principal, se origina la formación de aniones reactivos al final de la cadena. La reacción se inicia con la complejación del litio con tetrametildiamina, el litio en este estado se hace reaccionar con el monómero del polímero principal para dar como producto una cadena polimérica en la que se observa al inicio el radical R utilizado para complejar el litio y finaliza con el litio en forma de catión neutralizando la terminación aniónica de la cadena reactiva, la cual a su vez puede servir como iniciadora del crecimiento de cadena e inserción de otro monómero disponible.

Un ejemplo de lo anterior, puede ser la inserción del monómero de etileno injertado en un lado de la cadena de poliestireno lineal para formar una cadena lateral de polietileno, dicha reacción se muestra en la figura 11.

NOTA 7: A esta técnica se le conoce en la literatura como METALACION (9), la cual involucra la complejación de un polímero HIDROCARBONADO por compuestos tipo organolitados.

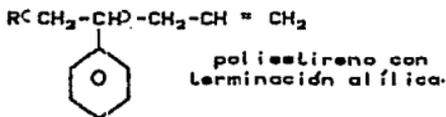
NOTA 8: A este producto reactivo se le conoce como polímero vivo o "living polymer".

Paso a:

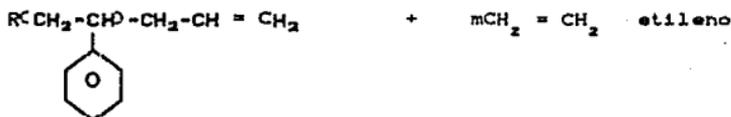


Donde R = tetra-  
metildiamina.

↓ + cloruro de alilo



Paso b:



↓ catalizador tipo Ziegler-Natta

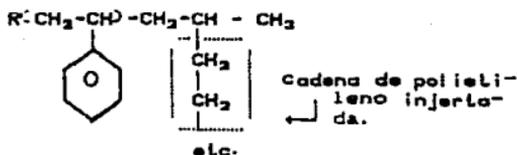


FIG. 11.- COPOLIMERIZACION "GRAFT" CATIONICA, INICIACION EN LA CADENA PRINCIPAL.

#### IV.1.3.2 Acoplamiento a la cadena principal.

Es un proceso similar a la primer técnica, solo que aquí si se lleva el injerto a lo largo de toda la cadena del polímero principal; y si este es un polidieno, se puede llevar a cabo una

injertación más regular (menos al azar). Una síntesis típica se ilustra en la figura 12, donde se lleva a cabo la síntesis del copolímero poli(estireno-g-butadieno).

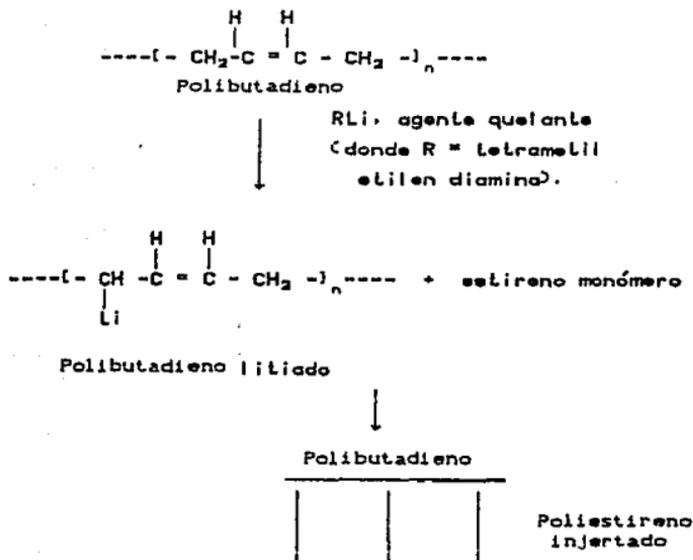


FIG. 12. - COPOLIMERIZACION "GRAFT" ANIÓNICA POR ACOPLAMIENTO A LA CADENA PRINCIPAL.

#### IV. 2 Activación de una molécula polimérica.

Este tipo de técnica de injertación se ha aplicado fundamentalmente a polímeros que involucran en su cadena enlaces del tipo carbono-halógeno (comunmente C-Cl o C-Br); ya que se requiere llevar a cabo una deshidrohalogenación para generar dobles enlaces en la molécula polimérica y posteriormente radicales libres.

El ejemplo clásico es el PVC, donde se puede llevar a cabo la deshidrocloración con bases orgánicas (como la piridina) (36).

El mecanismo de reacción puede ser llevado a cabo como lo esquematiza la figura 13:

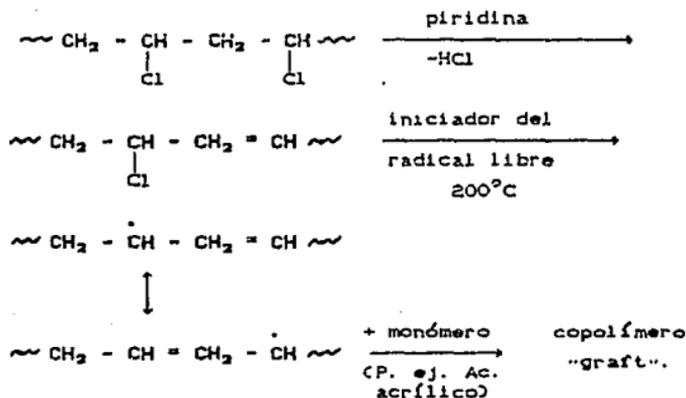


FIG. 13.- MECANISMO DE ACTIVACION DE UNA MOLECULA POLIMERICA.

Bajo estas condiciones, la formación del homopolímero y contaminación del mismo es mínima.

#### IV.3 Introducción de grupos funcionales dentro del polímero.

Este método origina la formación de sitios activos con grupos funcionales en posiciones al azar a lo largo de la cadena polimérica para formar un iniciador multifuncional de reacciones de injertación. Algunos autores le llaman a este método injertación "onto" (por encima de). Estos sitios funcionales

activos pueden ser atacados por una segunda cadena en crecimiento, formando enlaces covalentes. Este método es considerado por algunos autores como una variante de la polimerización aniónica.

La figura 14 muestra una de las formas en que puede llevarse a cabo este método con la introducción de grupos cetónicos funcionales electrofílicos; aunque otros grupos funcionales son también efectivos como: éster, nitrilo, anhídrido, etc..

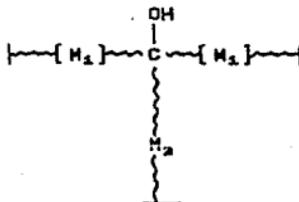
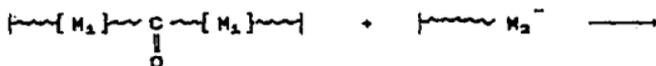


FIG. 14.- COPOLIMERIZACION "GRAFT" POR INTRODUCCION DE GRUPOS FUNCIONALES DENTRO DEL POLIMERO.

Muchas de estas técnicas de injertos producen ramificaciones al azar a lo largo de la cadena principal; aunque también se pueden lograr distribuciones más ordenadas con moléculas menos reactivas que los radicales aniónicos, pero que permitan obtener de la misma forma funcionalidad. De esta manera, si se comienza con monómeros que tengan una longitud uniforme, las ramificaciones resultantes serán también regulares; sin embargo,

también se pueden preparar mezclas de grandes longitudes de cadena en las ramificaciones. Lo anterior se puede visualizar mejor en la figura 15.

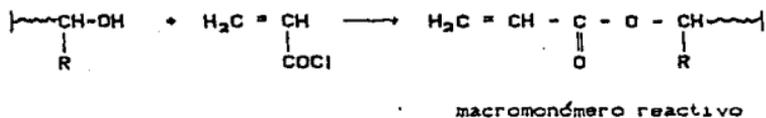


FIG. 15.- RAMIFICACIONES REGULARES POR INTRODUCCION DE GRUPOS FUNCIONALES DENTRO DEL POLIMERO.

En estos métodos tienen gran aplicación los policloruro de ácido) y las unidades  $\omega$  - funcionalizadas, para la obtención de macromonómeros reactivos (9).

## V. SEPARACION Y PURIFICACION DE COPOLIMEROS INJERTADOS. Y SU CARACTERIZACION.

### V.1 Separación.

En todos los métodos descritos antes (sección IV), el contaminante principal del injerto final es el homopolímero del monómero que va a ser injertado, así como los productos de reacciones laterales que se forman en el curso de la reacción de injertación. En segundo lugar, también hay que separar al copolímero "graft" resultante del iniciador utilizado (si es que se usó), así como el residuo de monómero que no se injertó; y el o los disolventes del medio de reacción.

Siguiendo un orden de separación del injerto obtenido, lo primero que se puede hacer es ver si existe la posibilidad de recuperar el disolvente utilizado como medio de reacción; y en la mayor parte de los casos, se utilizan disolventes en los cuales el copolímero injertado es soluble en caliente (por arriba de la temperatura ambiente), pero no en frío. De esta forma, el disolvente se puede recuperar por una filtración a vacío, llevándose consigo al iniciador (también en la mayoría de los casos), parte del monómero que quedó sin reaccionar y algunos productos de reacciones laterales (homopolímeros, etc.).

Una vez que se ha separado el disolvente del injerto, este puede ser purificado por destilación a presión reducida, con un buen sistema de condensado (como trampas de CO<sub>2</sub>).

Por otro lado, nos queda el injerto impuro; y para llevar a cabo su purificación, el método más comúnmente utilizado son lavados sucesivos con un disolvente (o mezcla de éstos en una proporción adecuada), que pueda arrastrar el monómero que quedó sin reaccionar (por efectos de polaridad), el iniciador utilizado, parte del disolvente y los productos de reacciones laterales.

Para realizar la elección de tal disolvente, es muy común elegir aquel en el que sea soluble el monómero a injertar (en frío), ya que generalmente el homopolímero del mismo también lo es

(por ejemplo, el anhídrido maleico y el polianhídrido maleico son solubles en acetona).

Algunos investigadores como Hsiue G. y Huang W. (19) han sugerido lavados ácido-base para la purificación del injerto, siempre y cuando el monómero que se vá a injertar tenga este tipo de propiedades ácido-básicas.

Como ya se mencionó, los efectos de polaridad por la elección adecuada del o de los disolventes en la purificación del injerto son de gran importancia, especialmente cuando se quiere purificar un copolímero bi- o tri- injertado. Lo anterior se puede ver en el trabajo realizado por Young O, Chang S. y Won J. (20) quienes llevaron a cabo la síntesis del copolímero bi-injertado de acrilonitrilo y metilmetacrilato sobre EPDM (estireno-propileno-dieno-monómero); su trabajo se muestra en la figura 16, que muestra un esquema simplificado del método seguido por ellos y donde se involucra una separación selectiva.

Cuando se tiene el caso específico de separar solo el homopolímero del monómero, los métodos más frecuentemente utilizados son: la extracción del mismo con un disolvente, la precipitación fraccionada y la precipitación selectiva.

Cuando se realiza el aislamiento de polímeros de pesos moleculares variantes, se puede llevar a cabo la separación de los polímeros injertados de la mezcla de productos de reacción mediante la técnica de GPC (Cromatografía de permeación en gel), que tiene un amplio uso, como lo describe el trabajo de Kennedy y Nakao (21), los cuales llevaron a cabo la separación del injerto poli(estireno -g- cloruro de vinilo).

## V.2 Purificación.

Una vez que se ha aislado el copolímero "graft", éste debe secarse y eliminar el disolvente con el que fue purificado o la humedad. Para ello, generalmente se le coloca en hornos a la

temperatura de evaporación del disolvente (aunque algunos investigadores prefieren colocarlo a una temperatura cercana a la temperatura de fusión del polímero original). Cuando se usa en estas condiciones, el producto tiende a aglomerarse, por lo que muchas veces se tienen que realizar las operaciones de molienda y tamizado.

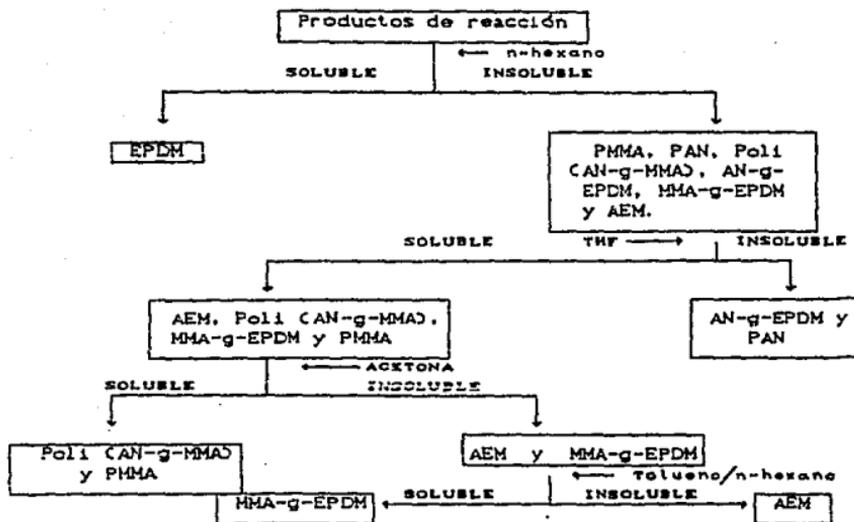


FIG. 16. - PROCESO DE AISLAMIENTO DE UN COPOLIMERO GRAFT.

### V.3 Caracterización.

Ya que se ha llevado a cabo la separación y purificación del copolímero "graft", tiene que llevarse a cabo la caracterización del mismo con la recomendación de utilizar la mayor cantidad de técnicas posibles y cuando mínimo tres.

Las técnicas de caracterización de tales copolímeros van desde las más tradicionales (técnicas comunes de laboratorio) hasta las más sofisticadas (que generalmente son instrumentales).

Dentro de las técnicas comunes de laboratorio se encuentran las llamadas técnicas de vía húmeda (involucran el manejo de disoluciones) y el método para aquellos materiales poliméricos que presentan propiedades ácidas (como funciones carboxílicas, ésteres, etc.) es el llamado número ácido, que se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar 1g de la muestra. Este número ácido nos da una idea cualitativa de la cantidad de injerto en el polímero original y el procedimiento de su determinación se describe en el método ASTM D1388 (ver anexo al final de este trabajo), de acuerdo a la fórmula siguiente:

$$\text{No. ácido} = \frac{C \cdot A \cdot N \times 56.1}{B} \dots \text{ec. } \theta$$

donde A = mililitros de disolución de KOH 0.1N requeridos para la titulación de la muestra.

B = 1 gramo de la muestra polimérica utilizada; y,

N = Normalidad de la disolución de KOH.

Si se realiza el análisis dimensional de la fórmula  $\theta$ , se tiene que:

$$[[ \text{No. Ac.} ] ] = \frac{\left( \begin{array}{c} \text{ml.} \\ \text{gastados} \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} \text{Norma-} \\ \text{lidad} \end{array} \right) (56.1)}{(1 \text{ g. de muestra})}$$

Como 56.1 mg/mmol es el peso molecular del KOH:

$$[[ \text{No. Ac.} ]] = \frac{\left( \frac{\text{ml.}}{\text{gastados}} \right) \left( \frac{\text{meq}}{\text{ml.}} \right) \left( \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right)}{(1 \text{ g. de muestra})}$$

Para el caso de la disolución de KOH, la normalidad es equivalente a la molaridad; entonces:

$$[[ \text{No. Ac.} ]] = \frac{\left( \frac{\text{ml.}}{\text{gastados}} \right) \left( \frac{\text{mmol}}{\text{ml.}} \right) \left( \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \right)}{(1 \text{ g. de muestra})}$$

$$[[ \text{No. Ac.} ]] = \frac{\text{mg. de KOH}}{(1 \text{ g. de muestra})} \quad \text{..ec. 10}$$

De esta forma, la ecuación número 10 nos da la definición íntegra de No. ácido.

Por otro lado, se puede también iniciar la caracterización del material por pruebas físicas como lo son la solubilidad tanto en frío como en caliente (para conocer su polaridad) y su color a temperatura ambiente. Asimismo, también se deben de realizar las pruebas clásicas para los materiales poliméricos como lo son: su densidad (técnica descrita por el método ASTM-D1805), su M.F.I. (índice de fluidez, de acuerdo al método ASTM-1238); la viscosidad intrínseca del polímero y su análisis elemental (que proporciona la composición en porcentaje de los elementos que conforman el polímero).

Estas cuatro últimas propiedades se encuentran relacionadas con el peso molecular del polímero a caracterizar o dan una idea del mismo. Por ejemplo, el M.F.I. depende inversamente del peso molecular y se correlaciona mejor con el peso molecular másico que con el numérico; también, el M.F.I. da información de otras propiedades como:

- Porcentaje de elongación bajo tensión.
- Resistencia al impacto.
- Brillo de la superficie de las piezas.
- Temperatura de reblandecimiento.
- Temperatura de fragilidad.

En general, el material resiste mejor los impactos, tiene mayor resistencia mecánica en caliente, mayor resistencia a la tensión y mayor resistencia al deterioro ambiental si su índice de fluidez es bajo (42, pag. 14).

Con respecto a las técnicas instrumentales que se utilizan para caracterizar los materiales poliméricos, existen tres que son de uso común y que dan gran información de los mismos; estas técnicas son: fotometría I.R., análisis DTA y análisis DSC. Puesto que son técnicas fundamentales, es conveniente tratarlos un poco mas profundamente.

### V.3.1 Espectroscopía infrarrojo (I.R.).

Esta técnica tiene como objetivo la caracterización de los grupos funcionales que presenta la molécula como resultado de las vibraciones originadas por la absorción de irradiación en el I.R. (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ), que se presentan a diferentes frecuencias dependiendo del grupo funcional en un espectro I.R..

Tales vibraciones pueden ser de dos tipos: stretching ( $\nu$ ) o bending ( $\delta$ ). Las vibraciones de tipo stretching se deben a los acercamientos y alejamientos de los elementos que conforman los enlaces, mientras que las bending son originadas por la deformación de los ángulos axiales de los enlaces que conforman las moléculas. Lo anterior se muestra esquemáticamente en la figura 17.

Desde un punto de vista energético, las vibraciones stretching son mayores que las bending y la mayoría caen en el intervalo de 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro I.R., mientras que la región de huellas digitales (menor a 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) es preferente para las vibraciones de tipo bending.

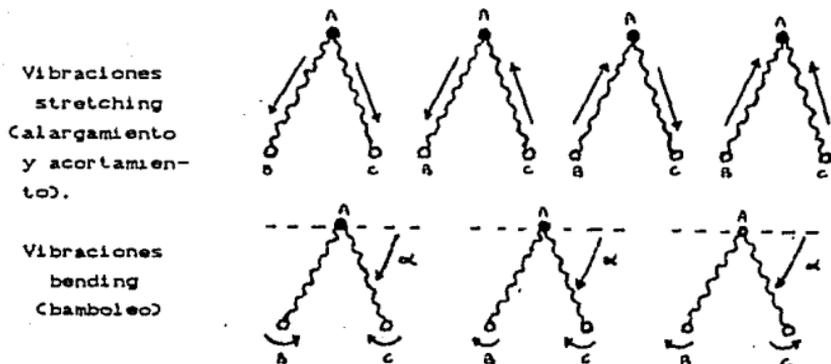


FIG. 17.- REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LAS VIBRACIONES STRETCHING Y BENDING PARA FOTOMETRIA I.R.

Una innovación que se ha hecho a esta técnica es la implantación de espectroscopía I.R. por transformada de Fourier, lo cual permite aplicando la transformada inversa de Fourier tener una idea del contenido global del grupo funcional en la muestra analizada por comparación con una muestra patrón, mediante la integración del área de los picos obtenidos.

### V.3.2 Análisis térmico diferencial (DTA).

Algunos investigadores utilizan indiscriminadamente los términos análisis térmico diferencial (DTA) y análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC) como sinónimos; sin embargo, existen diferencias entre ambos fundamentalmente en el sistema utilizado para llevar a cabo las pruebas.

No obstante, el objetivo primordial de ambos sistemas es establecer la diferencia entre los cambios de entalpía que ocurren en una muestra y un material inerte que sirve de referencia cuando ambos son calentados. Una representación esquemática de tales sistemas se muestra en la figura 18.

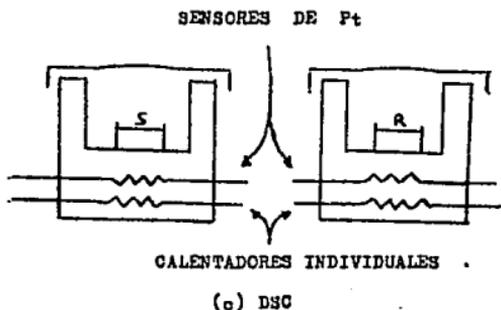
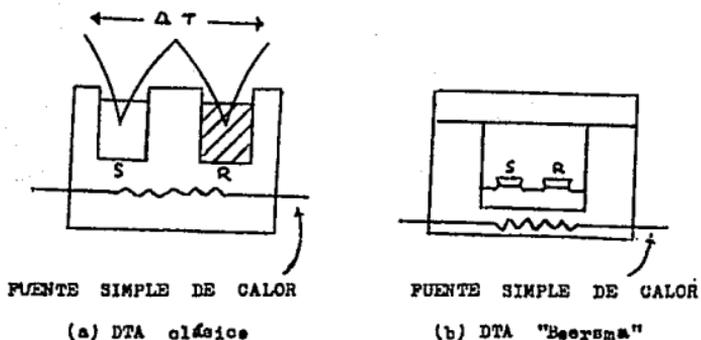


FIG. 18.- REPRESENTACION ESQUEMATICA DE TRES SISTEMAS PRINCIPALES DE ANALISIS TERMICO.

El análisis DTA se puede dividir en dos tipos: (1) DTA clásico; y, (2) DTA tipo "Boersma".

En ambos tipos de análisis DTA, tanto la muestra como la referencia son calentados por una misma fuente de calor. Sin

embargo, en el método clásico los sensores de temperatura se encuentra encajados en ambas muestras; mientras que en el método "Boersma" se encuentran unidos a los recipientes que contienen las muestras.

El fundamento de esta técnica consiste en obtener un gráfico llamado termograma, donde se registra la diferencia de temperatura entre la muestra ( $T_s$ ) y la referencia ( $T_r$ ) mediante la fórmula:

$$\Delta T = T_s - T_r \quad \dots \text{ec. 11}$$

esta diferencia se grafica en el eje de las ordenadas, contra el tiempo en el eje de las abscisas. La magnitud de  $\Delta T$  a un tiempo dado, es proporcional a: (a) el cambio de entalpía, (b) la capacidad calorífica,  $C_p$ ; y, (c) la resistencia térmica total al flujo de calor,  $R$ . Ambos sistemas DTA permiten hacer una simple conversión del área de los picos obtenidos en el termograma de  $\Delta T$  contra tiempo, a unidades de energía. Sin embargo, ambos sistemas no son manejables para obtener mediciones calorimétricas directas.

### V.3.3 Análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC).

La diferencia importante entre los sistemas DTA y DSC es que en este último la muestra y la referencia se encuentra provistas por calentadores individuales. Lo anterior permite aplicar el llamado "principio de balance nulo"; y para explicar que establece dicho principio es conveniente dividir al sistema de calentamiento en dos circuitos de control, como lo muestra la figura 19. Uno de estos dos circuitos controla la temperatura promedio ( $T_p$ ), tal que dicha temperatura en la muestra y la referencia puede ser incrementada a un grado determinado el cual es previamente establecido. El segundo circuito asegura que si una temperatura diferente se desarrolla entre la muestra y la referencia (debido a una reacción exotérmica o endotérmica en la muestra), un poder variable se ajusta para eliminar tal diferencia; a esto se le llama "principio de balance nulo".

Por otra parte, una señal proporcional a la diferencia entre el calor variable de la muestra y la referencia,  $dH/dt$ , es alimentada a un registrador. En la práctica, tal registrador es también utilizado para detectar la temperatura promedio de la muestra y la referencia.

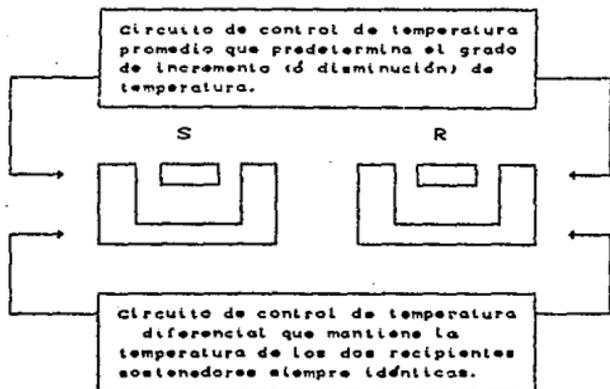


FIG. 10.- REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LOS CIRCUITOS DE CONTROL DEL ANALISIS DSC.

En el análisis DSC, se obtienen termogramas que registran el calor variable diferencial,  $dH/dt$ , contra la temperatura,  $T$  (o tiempo en el mismo eje). Un termograma ideal para DSC se muestra en la figura 20.

Tanto la técnica de DSC como DTA permiten medir fenómenos dinámicos que se pueden dividir en dos tipos:

1) Transiciones de primer orden: caracterizadas por la discontinuidad en el volumen específico; p. ej.: Fusión, evaporación, sublimación, etc.

2) Transiciones de segundo orden: en las cuales no existen cambios en el volumen específico, pero sí cambios intrínsecos en el material; p. ej.: temperatura de transición vítrea, transiciones

del estado sólido  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc..

De tal manera que por ambos análisis se pueden obtener los siguientes parámetros:  $\Delta H$  de fusión,  $\Delta H$  de descomposición,  $T_m$ ,  $T_g$ , porcentaje de cristalinidad, temperatura de descomposición,  $\Delta C_p$ , tipo de proceso de descomposición de la muestra (exotérmico o endotérmico); y de forma cualitativa, pureza de la muestra y detección de humedad.

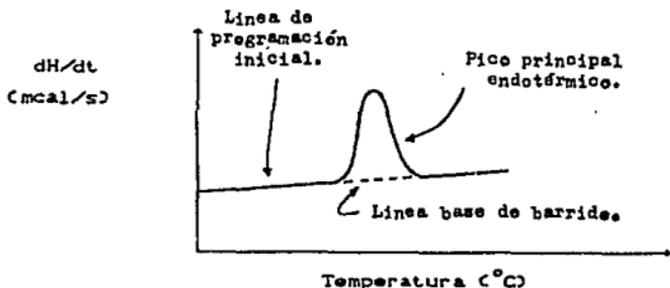


FIG. 20. - TERMOGRAMA DE DSC IDEALIZADO.

Se puede hacer mención de otros métodos instrumentales que se utilizan en la caracterización de los copolímeros "graft", como los que menciona Young O., Chang S. y Won J. (80); estos métodos son:

• **Análisis termogravimétrico (TGA):** que mide también las estabilidades térmicas de los polímeros por pérdida de peso a incrementos de temperatura por unidad de tiempo.

• **Intemperismo acelerado:** lo cual se refiere a un método que mide el tiempo de degradación de los materiales poliméricos por simulación de las condiciones ambientales (lámparas de luz U.V. que simulan los rayos solares, humedad y aire). los pasos a seguir se indican en el método ASTM G53.

• RESISTENCIA A LA LUZ U.V.: Este método se refiere a la determinación de la cantidad de energía soportada en forma de luz U.V. por materiales poliméricos por las diferencias de color obtenidas después de la degradación.

En esta misma referencia (80), los autores proponen dos fórmulas para determinar el porcentaje total de conversión a copolímero injertado y la eficiencia de la reacción de injertación mediante las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ de Conversión} = \frac{\text{Peso total del monómero crudo}}{\text{Peso del monómero injertado}} \times 100 \text{ ..ec. 12}$$

$$\% \text{ de eficiencia de inserción} = \frac{\text{Peso del polímero en el injerto}}{\text{Peso total del copolímero formado}} \times 100 \text{ ..ec. 13}$$

En la mayor parte de los casos, las técnicas elegidas para la caracterización de los copolímeros "graft" dependen de la estructura y propiedades del injerto mismo.

## VI. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS COPOLÍMEROS INJERTADOS.

Las aplicaciones comerciales para los copolímeros injertados son casi las mismas que la de los copolímeros en bloque debido a un gran número de características similares. El auge de estos se inició hace aproximadamente quince años debido a la necesidad de crear termoplásticos más tenaces y elevar su economía.

La importancia del mejoramiento de sus propiedades involucran características térmicas, de procesamiento, mecánicas, ópticas, de resistencia química, de características de superficie y de mezclas.

En este sentido, se puede mencionar el trabajo publicado por Mukherjee A. y Gupta A. (36), en el que se mencionan los resultados del mejoramiento de las propiedades de varios copolímeros injertados sobre PVC, sin que ello implique restricciones de aplicación a este tipo de polímeros, ya que se pueden mencionar algunos copolímeros injertados en los cuales se hace uso de poliolefinas como el poliisobutileno, como por ejemplo:

### VI.1 Estabilidad térmica.

Hubo un incremento en la estabilidad térmica de los productos injertados en comparación con el homopolímero de PVC. La evaluación de la estabilidad térmica se llevó a cabo con cuatro tipos de análisis que fueron: TGA, calores de degradación, DTA y calorimetría.

El análisis TGA mostró que el copolímero injertado poli(isobutileno-g-cloruro de vinilo) [poli(ISOB-g-VC)], fue más estable que el homopolímero de PVC, como lo muestra la figura 21.

En el caso del poli(butadieno-g-cloruro de vinilo), se demostró que todos los injertos perdían de 1 a 1.5% en peso a 275°C y 40% de pérdida en peso a 350°C. Por el contrario, el PVC

mostró 8% de pérdida en peso a 275°C y 40% de pérdida en peso a 300°C.

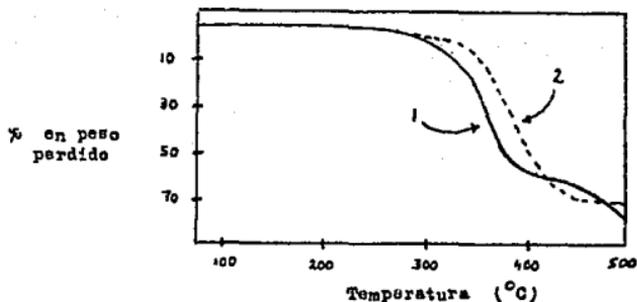


FIG. 21.- ANALISIS TGA (8°C/min en N<sub>2</sub>) DE (1) PVC Y (2) POLI(ISOBUTILENO -G- CLORURO DE VINILO) (SUSPENSION DEL INJERTO EN n-PENTANO).

Otra forma de caracterizar la estabilidad térmica de dichos injertos fue por medio de estudios de calores de degradación. En el caso del [poli(ISOB-g-VC)], el calor de degradación a 270°C se estudió como función del tiempo. De acuerdo a esto, se encontró que el PVC exhibía una pérdida de peso de aproximadamente 40% en 5 minutos, mientras que la muestra de [poli(ISOB-g-VC)] exhibía una pérdida de peso menor al 10% en el mismo tiempo.

Otra técnica evaluada para la estabilidad térmica de los injertos de PVC fue el análisis DTA. En comparación con el termograma de DTA mostrado en la figura 22, para el [poli(ISOB-g-VC)] y el PVC, se encontraron dos regiones de estabilidad térmica de interés.

La primer región se representa por el cambio de pendiente que ocurre en el intervalo de 75-85°C y se asocia con la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de esos polímeros. La T<sub>g</sub> obtenida para el [poli(ISOB-g-VC)] apareció a 81°C mientras que la

correspondiente  $T_g$  para el PVC no modificado apareció a  $83^\circ\text{C}$ . Lo anterior demuestra que 10% de injerto no altera casi en nada el punto de ablandamiento del aducto. La segunda región de estabilidad térmica se obtuvo entre  $225$  y  $325^\circ\text{C}$  donde hubo descomposición de ambos polímeros con desprendimiento de cloruro de hidrógeno. En este intervalo de temperatura las diferencias entre PVC y el copolímero "graft" son más pronunciadas. Por ejemplo, el inicio de descomposición del PVC ocurrió a  $240^\circ\text{C}$  y el pico de descomposición apareció a  $270^\circ\text{C}$ ; por su parte, para el [poli(ISOB-g-VC)] el inicio de su descomposición fue a  $273^\circ\text{C}$  y la temperatura de su pico de descomposición fue a  $325^\circ\text{C}$ .

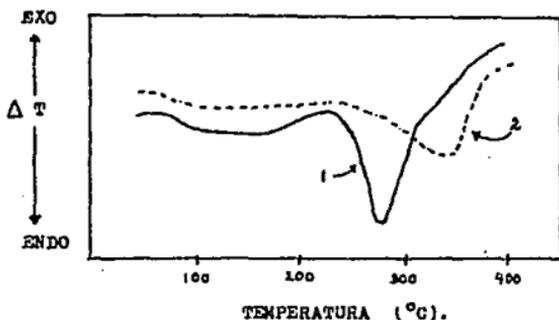


FIG. 22.- ANALISIS DTA ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en aire) DE (1) PVC; Y, (2) POLI(ISOBUTILENO-g-CLORURO DE VINILO) (SUSPENSION DEL INJERTO EN *n*-PENTANO).

## VI.2 Resistencia al impacto.

Los copolímeros injertados sobre PVC también mostraron mayor resistencia al impacto Izoc (método ASTM-256), en comparación con el homopolímero de PVC para un intervalo de monómeros y mezclas de ellos, tales como: dienos conjugados, acrilonitrilo, ésteres acrílicos y ésteres metacrílicos. El

resultado de estas copolimerizaciones fue la obtención de productos que poseían la capacidad elastomérica necesaria para la modificación de materiales de alto impacto, y que podían además ser procesados directamente sin experimentar degradación.

### VI.3 Comportamiento esfuerzo-tensión.

Los datos para una serie de cuatro muestras de copolímeros de [poli(ISOB-g-VC)], de peso incrementado en poliisobutileno en comparación con PVC virgen; mostraron una disminución de la fuerza tensil, módulo y cedencia a medida que aumentaba la concentración del monómero injertado, aunque con un ligero incremento en la elongación.

### VI.4 Miscelaneas.

El injerto del 2% de una mezcla de poliésteres insaturados y estireno (70:30) sobre PVC, dió como resultado la obtención de productos que dan elevada transparencia y mejoran la estabilidad térmica de productos moldeados por soplado. Por su parte, los ésteres acrílicos cuando se injertan en cantidades pequeñas, mejoran las propiedades superficiales y electrostáticas sin pérdida de transparencia de productos terminados.

En esta parte de propiedades miscelaneas, es conveniente mencionar el trabajo realizado por Evers R. (13), quien llevó a cabo la modificación de polímeros heterocíclicos aromáticos de consistencia rígida tales como el poli(p-(3-fenilenzazol)benzobisimidazol) y el poli(p-(3-fenilenoazol)benzobisimidazol), los cuales son materiales poliméricos que resisten severas condiciones ambientales y presentan alto comportamiento de esfuerzo-tensión; pero que presentan las desventajas de dificultar el procesamiento por su rigidez y su limitada solubilidad, la estructura del primero se muestra en la figura 23.

En este sentido, Evers (13) realizó la tarea de incrementar la solubilidad y fusibilidad de tales polímeros; así como su

flexibilidad mediante una reacción de copolimerización "graft" con 2-metil oxirano dicha reacción se esquematiza en la figura 23 para el poli(p-(3-fenilenziazol)benzobisimidazol).

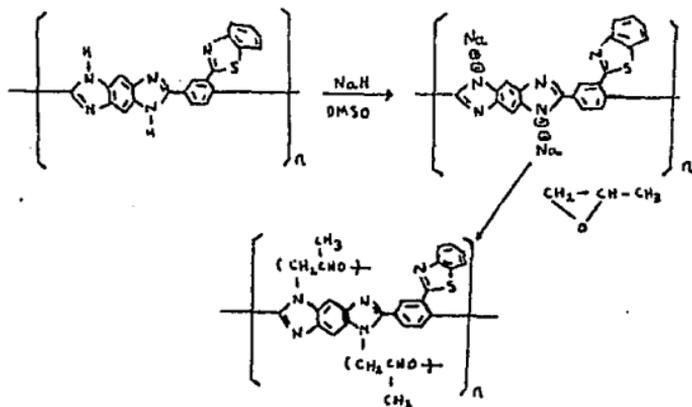


FIG. 23.- MODIFICACION DE UN POLIMERO RIGIDO Y DE BAJA SOLUBILIDAD MEDIANTE COPOLIMERIZACION GRAFT.

Así, se podría mencionar una gran lista de modificaciones en las propiedades de los polímeros por copolimerización "graft". Sin embargo, es necesario decir que la mayoría de las copolimerizaciones han sido hechas sobre poliolefinas y PVC debido a la importancia comercial de tales materiales.

#### VI.5 Aplicaciones.

Se puede empezar por mencionar resinas de intercambio iónico (de aplicación en química analítica) que se obtienen por inserción de estireno o cloruro vinilbencílico sobre perlas de polipropileno previamente peroxidados por una mezcla de ozono-aire (37).

La novedad de las resinas de intercambio iónico de tipo "graft" es que permite una alta capacidad de intercambio debido a la elevada accesibilidad de grupos iónicos.

Otro tipo de aplicaciones que se le ha dado a los copolímeros "graft" son las que menciona Adur, A.M. (1), para poliolefinas injertadas por un proceso de extrusión reactiva. En dichas aplicaciones se mencionan usos como adhesivos para metal, vidrio y plástico; agentes de polipropileno nucleantes y agentes de compatibilización para mezclas y aleaciones poliméricas.

El proceso de extrusión reactiva es muy común para preparar copolímeros "graft" por radicales libres y calentamiento en poliolefinas. Un ejemplo específico de tales productos es el "polybond", que es el nombre comercial de la compañía BP Performance Polymers Inc., que involucra la incorporación de ácido acrílico y anhídrido maleico, como monómeros funcionales que imparten propiedades únicas a las bases poliolefinicas.

Dichos grupos funcionales son causantes de promover la adhesión de metales y polímeros polares, facilidad de impresión en películas y compatibilidad entre sistemas polares y no polares.

Una gran aplicación de este tipo de copolímeros es como agentes nucleantes en polipropileno y sus componentes. Los agentes nucleantes son utilizados en varios procesos químicos para ayudar al crecimiento de cristales, los grados de cristalización y el control de la distribución del tamaño de partícula de los cristales.

Entonces, un agente nucleante se puede definir como una sustancia que inicia el desarrollo de esferulitos<sup>9</sup>; de este modo, se incrementa el número de sitios nucleantes para cristalización, incrementando el número de esferulitos; y a su vez, reduce el

NOTA 9. - Un ESFERULITO se puede definir como la agrupación radial a partir de un punto de nucleación.

tamaño de los mismos haciendo una estructura mas fina en cuanto al tamaño de los cristales, en comparación con un polímero no nucleado que tiene un arreglo de esferulitos más desordenado.

El efecto de nucleación del polipropileno modificado por ácido acrílico puede ser explicado por la formación de cadenas laterales cortas de poliácido acrílico los cuales forman bloques cristalinos dispersos a través de la matriz del polipropileno. Esas áreas actúan como si fueran impurezas formando sitios convenientes para la formación de esferulitos. Esos bloques cristalinos pueden ser atribuidos a las diferencias en los puntos de transición vítrea del polipropileno y del ácido acrílico.

Diferentes sustancias pueden ser usadas como agentes nucleantes tales como ácidos orgánicos, benzoato de sodio, talcos y varios estearatos. Sin embargo, hay varias desventajas de utilizar esos agentes nucleantes que son principalmente atribuibles al bajo peso molecular y por tanto, son volátiles o se descomponen a las condiciones de proceso. También su forma física, es usualmente como polvos finos, que pueden originar problemas de dispersión y manipulación. Sin embargo, el polipropileno modificado por ácido acrílico está químicamente enlazado. Su forma física, pellets, origina una excelente dispersión y muy fácil manipulación.

Otra aplicación que se le da a estos copolímeros, es para formulaciones de adhesivos de capas ligadas (o coextrudadas), que se utilizan como adhesivos para proceso de laminación por extrusión.

Otey F., Westhoff R. y Russell C. (41), han reportado la utilidad de este tipo de copolímeros para la formulación y compatibilización de almidón en películas de polietileno. La novedad de este trabajo es que las películas contienen mezclas compatibles hasta con un 90% de almidón en el polietileno gracias al efecto de agente compatibilizador del copolímero de Ac acrílico-g-polietileno.

Estas películas presentan resistencia al agua, excelentes propiedades físicas para aplicaciones de empaque y agricultura y

lo más novedoso de todo es que son películas biodegradables ya que se demostró que las bacterias *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Trichoderma sp.*, y *Pullularia pullulans* degradan tales películas evitando así fuentes de contaminación, mas adelante se hablará mas sobre agentes compatibilizantes (26).

Una aplicación más de este tipo de copolímeros es en la formulación de adhesivos denominados de "fusión en caliente", los cuales se nombran así porque tienen que fundir sobre las superficies que van a ser pegadas y posteriormente enfriados. La mayoría de la literatura de patente menciona formulaciones de este tipo de adhesivos que contienen polietilenos o polipropilenos injertados por anhídrido maleico o ácido acrílico, con polipropileno atáctico, varios elastómeros, tactificantes, ceras y otros componentes convencionales (11).

Este tipo de adhesivos tiene fundamental aplicación sobre madera laminada, metales y vidrio.

Como ya se ha mencionado, la principal aplicación que se le da a los copolímeros injertados es en la preparación de mezclas y aleaciones de poliolefinas con plásticos de ingeniería,<sup>10</sup> en donde dichos materiales funcionan como promotores de miscibilidad.

Los términos *mezcla* y *aleación* se deben diferenciar a nivel termodinámico de compatibilización entre sus componentes y en los efectos resultantes de sus propiedades físicas y químicas. El nivel de compatibilidad termodinámica es necesario entre todos los componentes de las combinaciones poliméricas para prevenir una separación de fases durante el procesamiento y uso. Entre más elevado es el nivel de compatibilidad, mayores serán las fuerzas atractivas entre los constituyentes y se realzarán las propiedades de dicha combinación.

NOTA 10: Debe entenderse como plástico de ingeniería un material polimérico procesable, capaz de ser moldeado con dimensiones precisas, exhibiendo altas propiedades mecánicas y que puede ser usado continuamente a temperaturas de 100 C ó más.

Una definición para ambos conceptos puede ser la siguiente. Una mezcla polimérica es la combinación estrictamente física de dos o más materiales poliméricos diferentes que pueden ser miscibles o inmiscibles. Las mezclas miscibles pueden subdividirse en mezclas homogéneas y heterogéneas (cuando se trata del mismo polímero pero con diferentes fracciones y cuando se trata de dos polímeros o copolímeros diferentes, respectivamente).

Por su parte, las mezclas inmiscibles se pueden subdividir en compatibilizantes y no compatibilizantes. Las mezclas no compatibilizantes son aquellas que por ningún medio pueden tener combinación los materiales que la forman; son inestables tanto al procesamiento y utilidad y dan origen a la formación de dos o más fases.

Con respecto a las mezclas inmiscibles compatibilizantes, también se les conoce como aleaciones poliméricas, ya que la tensión interfacial entre sus componentes es tan pequeña que presenta una morfología y taticidad bastante estable. La compatibilización de las aleaciones pueden ser tanto física como química (a nivel de reacciones químicas con el uso de agentes de compatibilización poliméricos como los copolímeros "graft").

En general, una mezcla polimérica de dos componentes puede describirse por la siguiente ecuación:

$$P = P_1C_1 + P_2C_2 + IP_1P_2 \dots \text{ec. 14}$$

donde P es el valor de la propiedad de la mezcla o la aleación.  $P_1$  y  $P_2$  son los valores de propiedad de los componentes aislados, y  $C_1$  y  $C_2$  son las concentraciones de los dos constituyentes. I es un coeficiente de interacción que describe el nivel de sinergismo o compatibilidad termodinámica de los componentes en la mezcla.

En mezclas donde el coeficiente de interacción, I, tiene un valor positivo ( $I > 0$ ), la combinación polimérica resultante exhibe mejores valores de propiedad que el promedio aritmético neto de las propiedades de los componentes y esta mezcla es llamada sinérgica. Si I es igual a cero, las propiedades de la

combinación son iguales a las del promedio aritmético de las propiedades de los constituyentes. Cuando ( $I < 0$ ), la mezcla presenta valores de propiedades más bajas que el promedio neto de los constituyentes y se le conoce como mezcla no sinérgica. Los efectos de las variaciones de  $I$  para varias concentraciones de los constituyentes se muestra en la figura 24.

Una propiedad distintiva de las mezclas y aleaciones, es que las primeras presentan diferentes temperaturas de transición vítrea, mientras que las aleaciones solo presentan un solo valor.

Las mezclas y aleaciones pueden ser manufacturadas por una variedad de medios, incluyendo mezclado por fusión, por solución y mezclado por dispersión y latex. Sin embargo, el método comercial principal es mezclado por fusión en mezcladores intensivos o equipos de extrusión. Un agente de compatibilización puede ser adicionado a la mezcla o aleación para realizar el sinérgismo de la misma.

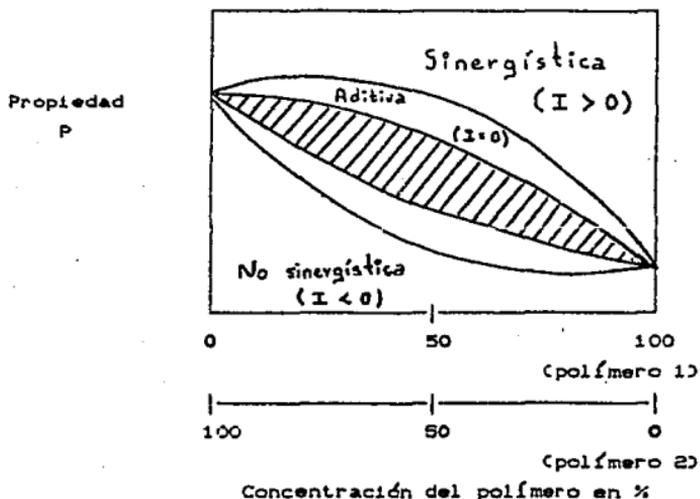


FIG. 24.- RELACIONES DE PROPIEDAD DE MEZCLAS Y ALEACIONES COMO FUNCION DE LA CONCENTRACION.

Los agentes compatibilizantes típicos involucran copolímeros en bloque, copolímeros "graft" o plastificadores poliméricos.

Los polímeros que van a ser mezclados o aleados se seleccionan generalmente por los siguientes aspectos en orden de importancia: costo, procesabilidad, propiedades mecánicas, resistencia química y desempeño térmico.

Por otra parte, existen ya estudios y tablas (como la que se muestra en la tabla 9) donde se predice si dos materiales pueden ser mezclados y con que grado de eficiencia. Naturalmente, la intención de llevar a cabo un mezclado es el de mejorar las propiedades de los polímeros individuales.

Se considera importante decir que existen técnicas instrumentales para saber el desempeño de un agente compatibilizante comparando las propiedades mecánicas y físicas de la mezcla o aleación con los polímeros originales.

En este sentido, se pueden mencionar estudios como reologías de polímeros<sup>11</sup>, que permiten conocer parámetros importantes como lo es el torque<sup>12</sup>; o estudios de microscopía electrónica de barrido, que permiten conocer la dispersión de los componentes de la muestra así como la distribución del tamaño de partícula.

Con dichos estudios es posible llegar a saber si hubo un buen mezclado, y el papel que tuvo el agente de compatibilización.

NOTA 11. - Entendiendo por REOLOGIA, el área de la fisicoquímica que se encarga del estudio de las propiedades de flujo de las sustancias.

NOTA 12. - En este caso se refiere al TORQUE MECANICO, que se define como el esfuerzo que realiza el aparato de procesamiento de la mezcla durante su mezclado.



## B. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### VII. MATERIALES Y METODO EXPERIMENTAL.

#### VII.1 MATERIALES Y REACTIVOS.

Esta sección fue dividida en tres partes, que consideran: material de laboratorio utilizado, sustancias y equipo de seguridad necesario para llevar a cabo la síntesis de injertos con monómeros acrílicos.

##### VII.1.1 MATERIAL DE LABORATORIO.

El material utilizado fue el siguiente:

- 1 Agitador de vidrio.
- 2 Agitadores magnéticos.
- 1 Balanza analítica con precisión de 0.0001g.
- 1 Balanza granataria con precisión de 0.1 g.
- 1 Bureta de 50 ml.
- 1 Cronómetro.
- 1 Embudo Büchner de 12 cm. de diámetro.
- 1 Espátula plana de acero inoxidable.
- 1 Horno para secado de muestras provisto con conexión a vacío.
- 4 Mangueras de Tygon de 1/4 de pulgada de diámetro y 30 cm. de largo.
- 1 Matraz aforado de 250 ml.
- 1 Matraz de bola de tres cuellos (Junta 24/40) de 1 L.
- 1 Matraz kitazato de 500 ml.
- Papel filtro Whatman No. 5.
- 1 Papel reactivo para pH.
- 2 Parrillas provistas de calentamiento y agitación magnética.
- 1 Pinzas para bureta.

- 2 Pipetas graduadas de 10 ml.
- 1 Piseta.
- 1 Probeta de 50 ml.
- 1 Probeta de 1000 ml.
- 1 Refrigerante de "rosario" (Junta 24/40).
- 1 Soporte universal.
- 2 Tapones de latex de 2 cm. de diámetro (uno de ellos monchocratado).
- 1 Termómetro con intervalo de temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $360^{\circ}\text{C}$ .
- 10 Tubos de ensaye de 12 x 250 mm. provistos con tapón esmerilado.
- 5 Vasos de precipitado de 100 ml.
- 5 Vasos de precipitado de 250 ml.
- 1 Vidrio de reloj de 12 cm. de diámetro.

#### VII.1.2 SUSTANCIAS UTILIZADAS.

Las sustancias utilizadas para llevar a cabo esta síntesis y sus respectivas especificaciones fueron las siguientes:

- a) Peróxido de Benzóilo (Obtenido de MERCK-SCHUCHARDT con 99% de pureza y libre de humedad y con intervalo de descomposición de  $103-105^{\circ}\text{C}$ , grado analítico).
- b) Polietileno de baja densidad (PX-G1B450, grado inyección obtenido de PEMEX de un mismo lote, en forma de perlas).
- c) Aromina-100 (Nombre comercial de una mezcla de compuestos aromáticos constituida por hidrocarburos Cs a C15, derivados del benceno, tales como etil-, propil-, butil-, pentil- y heptil-benceno, orto-, meta- y para-xilenos entre otros y cuyo peso molecular está comprendido entre 120 y 160 g/mol. este disolvente fué obtenido de Solventes y Productos Químicos S.A. de C.V.).

- d) Xileno (grado analítico, obtenido de BAKER ANALYZED, con las siguientes características: color [APHA]= 8, intervalo de ebullición= 136.7 - 141.7°C; y, contenido de agua del 0.007%).
- e) Alcohol etílico (grado reactivo, obtenido de BAKER ANALYZED, presentando un ensayo del 99.8% y contenido de agua del 0.02%).
- f) Hidróxido de potasio (con un ensayo del 90.5% y obtenido de BAKER ANALYZED).
- g) Disolución indicadora de fenolftaleína al 0.01% (obtenida de BAKER ANALYZED).
- h) Ac. acrílico (99.7% de pureza, 0.0149% de agua, densidad 1.0621 g/cc e  $n_D^{20} = 1.4224$ ; obtenido de Rohm and Haas de México S. A. de C. V.).
- i) Ac. metacrílico (99.8% de pureza, 0.0112% de agua, densidad  $d^{20} = 1.0153$  g/cc e  $n_D^{20} = 1.4314$ ; muestra obtenida del Instituto de Análisis Instrumental, S. A.).
- j) Metacrilato de metilo (99.7% de pureza, 500 ppm. de humedad máxima, 10 U.H. (Unidad Hazen) de color máximo; muestra obtenida de Plastiglas de México, S. A.).
- k) Acrilato de etilo (99.82% de pureza, 0.0158% de humedad, gravedad específica de 0.9233; muestra obtenida de Celanese Mexicana, S. A.).
- l) Acrilato de butilo (99.73% de pureza, 0.0149% de humedad, gravedad específica de 0.9001; muestra obtenida de Celanese Mexicana, S. A.).
- m) Acetona (grado reactivo, obtenida de BAKER ANALYZED, con 99.7% de ensayo,  $\rho^{25} = 0.7857$  g/ml, contenido de agua del 0.2%).
- n) Agua bidestilada.
- ñ) Acido clorhídrico (grado reactivo, obtenido de BAKER ANALYZED, con un ensayo del 36.75% y una  $\rho^{20} = 1.185$  g/ml).

### VII.1.3 EQUIPO DE SEGURIDAD.

- a) Campana de extracción provista con toma de agua y vacío.
- b) Guantes de Neopreno.
- c) Lentes de seguridad.
- d) Mascarilla provista con filtros para vapores orgánicos.
- e) Perilla de succión para pipetas.

### VII.2 DISEÑO EXPERIMENTAL.

El diseño experimental seguido para llevar a cabo la síntesis de los copolímeros de monómeros acrílicos injertados en PEBD (polietileno de baja densidad), se dividió en dos etapas.

La primera etapa tuvo como fin, probar las reactividades de los cinco monómeros acrílicos utilizados (Ac. acrílico, Ac. metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo); mientras que en la segunda etapa, se llevó a cabo la selección de uno de estos monómeros en función de los mejores resultados de número ácido obtenidos (técnica descrita en el método ASTM-D1286) para encontrar las condiciones de reacción más adecuadas para obtener un número ácido por arriba de 50 Cya que Martínez y Aguirre obtuvieron un número ácido aproximado a 50 en los injertos de anhídrido maleico sobre polietileno (25).

Para cumplir con la primera etapa se realizó el siguiente procedimiento:

- 1) Montar un sistema de trabajo como el que muestra la figura 25.
- 2) Se midieron 400 ml. de aromina-100 y se adicionaron al matraz donde se llevó a cabo la reacción; asimismo se elevó la temperatura de tal disolvente hasta 100°C (manteniendo el sistema perfectamente sellado con única salida del refrigerante).
- 3) Se pesaron 50g. de PEBD y se adicionaron al matraz lentamente una vez que el disolvente hubo alcanzado los 100°C para llevar

a cabo su disolución (tiempo de adición: 15 minutos), estando el medio de reacción con agitación magnética lenta.

- 4) Una vez llevada a cabo la disolución del PEBD, se llevó el medio de reacción hasta  $125^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo a temperatura constante.
- 5) Se adicionó el monómero acrílico<sup>13</sup> en relación 10:2 en peso (PEBD: monómero acrílico) al embudo de adición del sistema mostrado en la fig. 25.

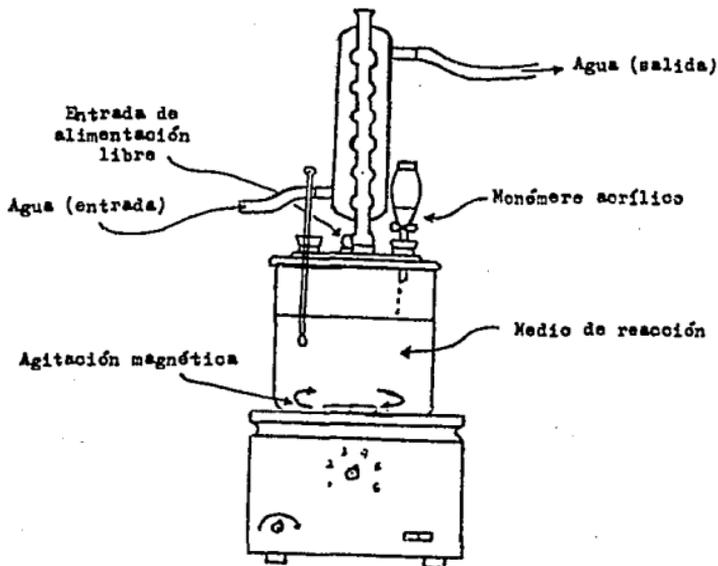


FIG. 25.- SISTEMA UTILIZADO PARA LLEVAR A CABO LA SINTESIS DE COPOLIMEROS DE MONOMEROS ACRILICOS SOBRE PEBD.

NOTA 13. Es importante haber eliminado previamente el inhibidor del monómero por medio de una destilación simple a presión reducida. Para todos los monómeros trabajados, el inhibidor a eliminar fue hidroquinona.

- 6) Se pesó el peróxido de benzóilo en proporciones 10:2 y 10:5 (para todos los monómeros acrílicos se probaron estas dos proporciones), que son 10 y 25 g. respectivamente, y se disolvieron individualmente en 100 ml. de aromina-100 (NOTA: seleccionar una sola proporción para un tipo de experimento), en caliente a temperatura de  $125 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .
- 7) Se adicionó la disolución del peróxido al medio de reacción de forma inmediata, por la entrada de alimentación libre del sistema mostrado en la fig. 25.
- 8) Inmediatamente después a la adición del peróxido (iniciador), se alimento el monómero acrílico a un flujo de 15 gotas por minuto, se aumentó la agitación magnética casi al máximo y la temperatura hasta  $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .
- 9) La adición del monómero acrílico debe durar de 12 a 17 minutos, y el tiempo de reacción se empezó a contar con un cronómetro desde el momento en que dió inicio la adición de dicho monómero al medio de reacción.
- 10) Se enjuagó el embudo de adición y el recipiente que contenía la disolución del iniciador con 100 ml. de aromina-100 y se adicionaron al medio de reacción.
- 11) Se tomaron muestras (50 ml.) del medio de reacción a 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 y 4.0 horas.
- 12) Una vez completadas las 4 horas de reacción y tomadas todas las muestras, se apagó el sistema.
- 13) Se filtró el disolvente de la muestra a vacío y las aguas madres se colocaron en un frasco especial para residuos de aromina-100.
- 14) Se lavó posteriormente la muestra con acetona (tres lavados sucesivos de 25 ml. cada uno). Para el caso de los Ac. acrílico y metacrílico, se realizaron inicialmente dos lavados con disolución de NaOH al 0.1% (30 ml. c/u), dos lavados posteriores de disolución de HCl al 0.1% (30 ml. c/u) y después tres lavados con agua bidestilada (50 ml. c/u); finalmente, se realizaron tres lavados con acetona (30

# ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

ml. c/u). Se realizaron los lavados individualmente, y se recuperó la acetona.

- 15) Una vez lavada la muestra, se colocó en un vidrio de reloj y dentro de un horno provisto con conexión a vacío a  $100 \pm 3^{\circ}\text{C}$  y 75 Kpa. de presión (0.74 atm. ó 562.8 mm. de Hg), por 1 hora y media de tiempo.
- 16) Cuando la muestra se hubo secado, se procedió a realizar tres determinaciones de "número ácido" (de acuerdo a la técnica descrita por el método ASTM-D1386); de tal manera que se registraron datos de número ácido obtenido por cada unidad de tiempo en la reacción.
- 17) Como se mencionó en el punto 6, para cada monómero acrílico se manejaron dos proporciones diferentes del iniciador; y de cada proporción se obtuvieron 8 muestras, a cada una de las cuales se le determinó el número ácido 3 veces (para obtener datos suficientes y manejar un promedio estadístico).
- 18) Se realizó la recuperación de los disolventes utilizados mediante una destilación inicial con rotavapor y una segunda destilación simple para cada disolvente (teniendo en cuenta que la aromina-100 presenta un punto de ebullición de  $180 \pm 5^{\circ}\text{C}$  y la acetona de  $56^{\circ}\text{C}$  a las condiciones ambientales).

Una vez realizado lo anterior, se llevó a cabo la selección del monómero acrílico que presentó mayor "número ácido" (indicio de mayor cantidad de injerto); al cual se le realizó un estudio mas detallado para encontrar las mejores condiciones de reacción que hicieron elevar aún mas dicho número. En esta segunda etapa, se manejó la variación de la temperatura a  $130 \pm 3^{\circ}\text{C}$  y  $145 \pm 3^{\circ}\text{C}$  (ya que si se recuerda, en la primera etapa se había variado la cantidad del iniciador y la temperatura se mantuvo constante), para fijar una temperatura adecuada; asimismo, se realizó un estudio de variación de pesos con respecto al tiempo de reacción, como lo describe el procedimiento para esta segunda etapa:

- 1) Se repitieron los pasos 1 a 18 del procedimiento descrito anteriormente, pero ahora con la selección adecuada de la proporción del iniciador y manejando dos temperaturas de reacción diferentes a  $130 \pm 3^{\circ}\text{C}$  y  $145 \pm 3^{\circ}\text{C}$  individualmente.
- 2) Se hizo la elección adecuada de la temperatura de reacción y se repitió la experimentación para ver la variación de pesos debido a la cantidad de injerto en el polímero inicial, haciendo 5 reacciones que se pararon a 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 y 4.0 horas, respectivamente; y pesando el producto total de la reacción una vez purificado y seco, de tal modo que se pudo obtener la variación de pesos por la diferencia con la cantidad inicial de PEBD puesta en el medio de reacción con respecto al tiempo, como lo muestra la siguiente fórmula:

$$\Delta \text{Peso} = \text{Peso del producto final (en gramos)} - 50 \text{ g.} \dots \text{ec. 15}$$

- 3) Una vez encontradas las condiciones de reacción adecuadas para la máxima cantidad de injerto, se llevó a cabo la síntesis de 1 Kg. del copolímero "graft" para aplicaciones posteriores, llevando el control de calidad final del producto obtenido con la toma de cinco "números ácidos" de diferentes muestras del producto final.

### VII.3 METODOS DE ANALISIS DEL PRODUCTO FINAL.

Para llevar a cabo el análisis y caracterización de los productos obtenidos, de la primera etapa se seleccionó una muestra representativa de los diferentes copolímeros injertados con los monómeros acrílicos (sin seleccionar necesariamente el de mayor número ácido conseguido); así como de la resina de PEBD virgen para fines de comparación.

De los productos de la segunda etapa, se analizaron 5 muestras del copolímero ácido acrílico -g- PEBD (ya que el monómero de Ac. acrílico fué el que dió mejores resultados en la

primera etapa, como se verá posteriormente en la discusión de resultados), a diferentes tiempos de reacción y sintetizadas bajo las mejores condiciones experimentales encontradas.

La caracterización de estos productos se llevó a cabo por análisis de fotometría I.R., análisis DSC y análisis DTA; además del análisis cualitativo por medio del "número ácido", forma física y solubilidad.

## VIII. RESULTADOS Y DISCUSION.

### VIII.1 Injerto acrilato de butilo -g- PEBD.

Los resultados obtenidos para la inserción del acrilato de butilo en las dos diferentes proporciones en peso (con respecto a la resina de PE) del iniciador se muestran en las tablas 10 y 11.

TABLA 10.- RESULTADOS DEL INJERTO DE ACRILATO DE BUTILO SOBRE PEBD A  $140 \pm 3$  °C Y RELACION 10:2 RESINA-INICIADOR.

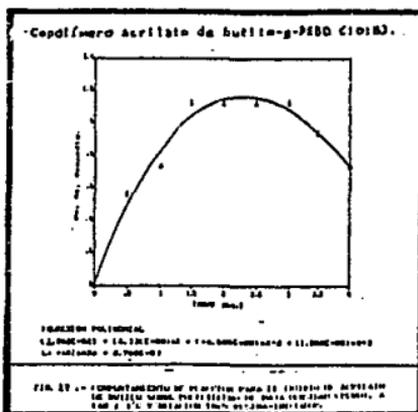
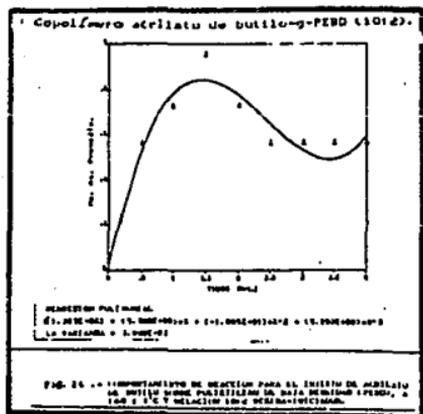
MUESTRA	TIEMPO (H)	ml. PROMEDIO DE KOH GASTADOS	No. ACIDO PROM.
1	0.5	0.10	0.561
2	1.0	0.13	0.729
3	1.5	0.17	0.954
4	2.0	0.13	0.729
5	2.5	0.10	0.561
6	3.0	0.10	0.561
7	3.5	0.10	0.561
8	4.0	0.10	0.561

TABLA 11.- RESULTADOS DEL INJERTO DE ACRILATO DE BUTILO SOBRE PEBD A  $140 \pm 3$  °C Y RELACION 10:5 RESINA-INICIADOR.

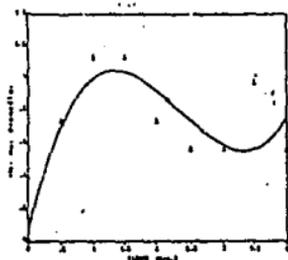
MUESTRA	TIEMPO (H)	ml. PROMEDIO DE KOH GASTADOS	No. ACIDO PROM.
1	0.5	0.10	0.561
2	1.0	0.13	0.729
3	1.5	0.20	1.122
4	2.0	0.20	1.122
5	2.5	0.20	1.122
6	3.0	0.20	1.122
7	3.5	0.17	0.954
8	4.0	0.13	0.729

Las figuras 26 y 27 nos muestran el gráfico de No. ácido

contra tiempo de reacción, los cuales pueden darnos una idea del comportamiento de la reacción para la proporción 10:2 y 10:5 (en peso) resina-iniciador, respectivamente.



Copolimero acrilato de etilo-g-PLIB ClO123.

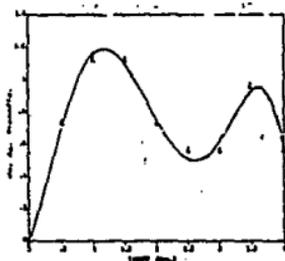


MONOMERO POLIMERO

$\Delta x = 0.011002$     $\Delta y = 0.0010023$     $\Delta z = 0.0000011002$     $\Delta w = 0.0000000002$   
 $\Delta v = 0.0000000002$     $\Delta u = 0.0000000002$

FIG. 18. - Caracterización de reacción para el copoligero de acrilato de etilo-g-PLIB ClO123. a) Tm. a 2°C y PLIB con PLIB. b) PLIB con PLIB.

Copolimero acrilato de etilo-g-PLIB ClO123.

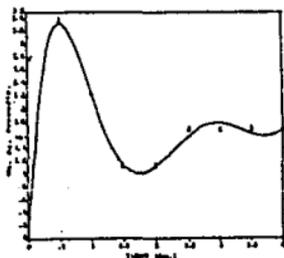


MONOMERO POLIMERO

$\Delta x = 0.011002$     $\Delta y = 0.0010023$     $\Delta z = 0.0000011002$     $\Delta w = 0.0000000002$   
 $\Delta v = 0.0000000002$     $\Delta u = 0.0000000002$

FIG. 19. - Caracterización de reacción para el copoligero de acrilato de etilo-g-PLIB ClO123. a) Tm. a 2°C y PLIB con PLIB. b) PLIB con PLIB.

Copolimero metacrilato de metilo-g-PEUD (10:23)



DEPENDENȚA INDICE DE REFRACTIUN

DE LUNG. ONDĂ LA COPOLIMERUL DE METACRILATĂ DE METILĂ ȘI POLIETILEN G-LIC (10:23)

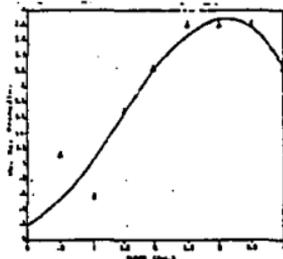
LA TEMPERATURA DE 20°C

LA TEMPERATURA DE 20°C

LA TEMPERATURA DE 20°C

FIG. 20. - DEPENDENȚA INDICE DE REFRACTIUN PEDE LA LUNG. ONDĂ DE METACRILATĂ DE METILĂ ȘI POLIETILEN G-LIC (10:23) LA TEMPERATURA DE 20°C

Copolimero metacrilato de metilo-g-PEUD (10:15)



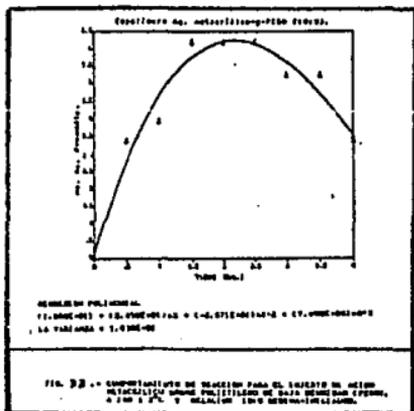
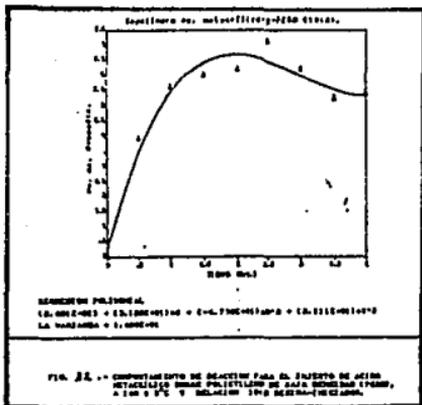
DEPENDENȚA INDICE DE REFRACTIUN

DE LUNG. ONDĂ LA COPOLIMERUL DE METACRILATĂ DE METILĂ ȘI POLIETILEN G-LIC (10:15)

LA TEMPERATURA DE 20°C

LA TEMPERATURA DE 20°C

FIG. 21. - DEPENDENȚA INDICE DE REFRACTIUN PEDE LA LUNG. ONDĂ DE METACRILATĂ DE METILĂ ȘI POLIETILEN G-LIC (10:15) LA TEMPERATURA DE 20°C



VIII.2 Injerto acrilato de etilo -g- PEED.

Por otro lado, los resultados obtenidos para el injerto de acrilato de etilo sobre PEED a  $140^{\circ}\text{C}$  y relaciones 10:2 y 10:5 resina-iniciador (individualmente), se muestran en las tablas 12 y 13 respectivamente.

TABLA 12. - RESULTADOS DEL INJERTO DE ACRILATO DE ETILO SOBRE PEED A  $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$  Y RELACION 10:2 RESINA-INICIADOR.

MUESTRA	TIEMPO (H)	ml. PROMEDIO DE KOH GASTADOS	No. ACIDO PROM.
1	0.5	0.13	0.729
2	1.0	0.20	1.122
3	1.5	0.20	1.122
4	2.0	0.13	0.729
5	2.5	0.10	0.561
6	3.0	0.10	0.561
7	3.5	0.17	0.954
8	4.0	0.10	0.561

TABLA 13. - RESULTADOS DEL INJERTO DE ACRILATO DE ETILO SOBRE PEED A  $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$  Y RELACION 10:5 RESINA-INICIADOR.

MUESTRA	TIEMPO (H)	ml. PROMEDIO DE KOH GASTADOS	No. ACIDO PROM.
1	0.5	0.20	1.122
2	1.0	0.40	2.244
3	1.5	0.20	1.122
4	2.0	0.10	0.561
5	2.5	0.10	0.561
6	3.0	0.10	0.561
7	3.5	0.20	1.122
8	4.0	0.20	1.122

Las figuras 28 y 29 muestran los gráficos respectivos del comportamiento de reacción de dicho copolímero "graft" (acrilato de etilo -g- polietileno).

VIII.3 Injerto metacrilato de metilo -g- PEED.

Asimismo, los resultados obtenidos para el injerto de metacrilato de metilo sobre PEED se muestran en las tablas 14 y 15; y sus respectivos gráficos en las figuras 30 y 31.

TABLA 14. - RESULTADOS DEL INJERTO DE METACRILATO DE METILO SOBRE PEED A  $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$  Y RELACION 10:2 RESINA-INICIADOR.

MUESTRA	TIEMPO (H)	ml. PROMEDIO DE KOH GASTADOS	No. ACIDO PROM.
1	0.5	0.50	3.366
2	1.0	0.40	2.244
3	1.5	0.20	1.122
4	2.0	0.20	1.122
5	2.5	0.30	1.663
6	3.0	0.30	1.663
7	3.5	0.30	1.663
8	4.0	0.30	1.663

TABLA 15. - RESULTADOS DEL INJERTO DE METACRILATO DE METILO SOBRE PEED A  $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$  Y RELACION 10:5 RESINA-INICIADOR.

MUESTRA	TIEMPO (H)	ml. PROMEDIO DE KOH GASTADOS	No. ACIDO PROM.
1	0.5	0.20	1.122
2	1.0	0.10	0.561
3	1.5	0.30	1.663
4	2.0	0.40	2.244
5	2.5	0.50	2.805
6	3.0	0.50	2.805
7	3.5	0.50	2.805
8	4.0	0.40	2.244

## VIII.4 Injerto Ac. metacrílico-g-PEBD.

Igualmente, para el Ac. metacrílico injertado sobre PEBD, las tablas 16 y 17 muestran los resultados de la reacción a las dos diferentes relaciones de resina-iniciador; y las figuras 32 y 33 muestran su respectivo comportamiento de reacción.

TABLA 16.- RESULTADOS DEL INJERTO DE ACIDO METACRILICO SOBRE PEBD A  $140 \pm 3$  °C Y RELACION 10:2 RESINA-INICIADOR.

HUESTRA	TIEMPO (HD)	ml. PROMEDIO DE KOH GASTADOS	No. ACIDO PROM.
1	0.5	0.70	3.927
2	1.0	1.00	5.610
3	1.5	1.07	6.003
4	2.0	1.10	6.171
5	2.5	1.27	7.125
6	3.0	1.10	6.171
7	3.5	0.93	5.217
8	4.0	0.96	5.386

TABLA 17.- RESULTADOS DEL INJERTO DE ACIDO METACRILICO SOBRE PEBD A  $140 \pm 3$  °C Y RELACION 10:5 RESINA-INICIADOR.

HUESTRA	TIEMPO (HD)	ml. PROMEDIO DE KOH GASTADOS	No. ACIDO PROM.
1	0.5	0.50	3.366
2	1.0	0.70	3.927
3	1.5	1.10	6.171
4	2.0	1.10	6.171
5	2.5	1.10	6.171
6	3.0	0.93	5.217
7	3.5	0.93	5.217
8	4.0	0.60	3.366

VIII.5 Injerto Ac. acrílico-g-PEBD.

También se obtuvieron los resultados de la reacción de injertación para el Ac. acrílico sobre PEBD que se muestran en las tablas 18 y 19; y sus respectivos gráficos en las figuras 34 y 35.

TABLA 18.- RESULTADOS DEL INJERTO DE ACIDO ACRILICO SOBRE PEBD A  $140 \pm 3$  °C Y RELACION 10:2 RESINA-INICIADOR.

MUESTRA	TIEMPO (H)	ml. PROMEDIO DE KOH GASTADOS	No. ACIDO PROM.
1	0.5	9.20	51.612
2	1.0	11.36	63.730
3	1.5	14.10	79.101
4	2.0	13.97	78.372
5	2.5	14.13	79.259
6	3.0	7.50	42.075
7	3.5	12.07	67.713
8	4.0	3.63	20.364

TABLA 19.- RESULTADOS DEL INJERTO DE ACIDO ACRILICO SOBRE PEBD A  $140 \pm 3$  °C Y RELACION 10:5 RESINA-INICIADOR.

MUESTRA	TIEMPO (H)	ml. PROMEDIO DE KOH GASTADOS	No. ACIDO PROM.
1	0.5	5.22	29.28
2	1.0	5.22	29.28
3	1.5	10.70	60.03
4	2.0	10.53	59.07
5	2.5	6.33	35.51
6	3.0	11.27	63.23
7	3.5	5.63	31.58
8	4.0	5.67	31.81



VIII.8 Discusión de resultados.

Los resultados de las tablas anteriores se pueden condensar en la tabla 20, mostrada a continuación:

TABLA 20: ORDEN DE REACTIVIDADES Y MAXIMOS NUMEROS ACIDOS CONSEGUIDOS EN LAS REACCIONES DE INJERTACION DE LOS MONOMEROS ACRILICOS SOBRE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.

MONOMERO	ESTRUCTURA	ORDEN DE REACTIVIDAD	MAXIMO NUM. ACIDO CONSEGUIDO
Ac. acrílico		1	79.3
Ac. metacrílico		2	7.1
Metacrilato de metilo		3	3.4
Acrilato de etilo		4	2.2
Acrilato de butilo		5	1.1

De la observación de esta última tabla se pueden obtener dos observaciones importantes, pero antes de mencionarlás, es conveniente dividir la molécula de los monómeros acrílicos utilizados en dos partes que se muestran en la figura 36.



FIG. 38.- DIVISION DE LA MOLECULA DE LOS MONOMEROS ACRILICOS, DONDE (1) ES UNA REGION INSATURADA CON O SIN GRUPO METILO EN POSICION ALFA AL GRUPO CARBONILO; Y, (2) ES UNA REGION SATURADA O ALQUILICA QUE PUEDE PRESENTAR UN PROTON (CASO DEL Ac. ACRILICO) O CADENA ALQUILICA UNIDA AL OXIGENO DEL GRUPO ESTER.

De la tabla 20, se puede decir que:

- 1) La región alquílica o saturada (región 2), ejerce un efecto estérico que repercute en la reactividad de la molécula. Dicho efecto es mayor a medida que aumenta la cadena.
- 2) La región insaturada (región 1) también ejerce un efecto estérico que obviamente se hace mayor cuando el grupo metilo está presente (en el caso del Ac. metacrílico y metil metacrilato). Es presumible que si la longitud de la cadena de esta región también aumentara, el efecto estérico ejercido sería mucho mayor que el ejercido por la región saturada debido a la cercanía con el grupo carbonilo.

Esta última aseveración se apoya en la observación de que el número ácido disminuye notablemente cuando se encuentra presente el grupo metilo (por ejemplo en la comparación de los valores de los ácidos metacrílico y acrílico).

Por otra parte, el comportamiento de las reacciones de injertación, muestran dos observaciones interesantes. La primera de estas observaciones indica que la reacción de injertación presenta un comportamiento parecido a una campana de Gauss; es decir, existe un punto máximo donde se lleva a cabo la mayor

injeración en un momento dado a las condiciones experimentales de trabajo, solo que a diferencia de un comportamiento gaussiano, la reacción no llegó nuevamente a cero en el intervalo de tiempo trabajado (4 horas), e incluso, en algunos casos presentaban un segundo máximo que no tenía la misma altura que el primero, pero que dejaba ver la presencia de más entidades con grupos carbonilo injerándose.

Para el decaimiento del pico gaussiano se ha propuesto una hipótesis que está basada en el desprendimiento de bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) del medio de reacción después de aproximadamente dos horas de reacción (generalizando para todas las reacciones efectuadas). El desprendimiento de dicho gas se demostró mediante una disolución reactiva nombrada comúnmente como "agua de cal", la cual consiste de una disolución acuosa sobresaturada en caliente con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que cambia de una disolución clara a turbia bajo la presencia de  $\text{CO}_2$ .

El  $\text{CO}_2$  desprendido del medio de reacción se bombeó desde el interior del sistema hasta la disolución reactiva mediante un montaje experimental (figura 37).

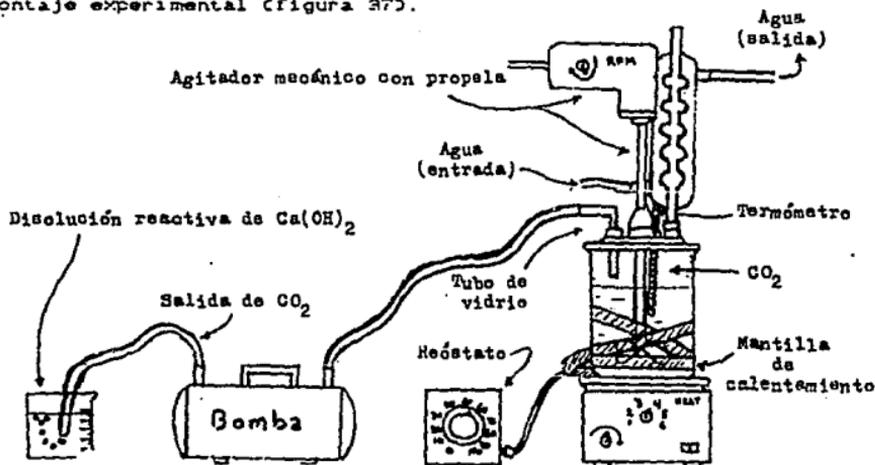


FIG. 37.- DETECCIÓN DEL  $\text{CO}_2$  DESPRENDIDO DURANTE LA REACCIÓN DE INJERTACION.

Una observación interesante al caso, es que cuando se desfogó el CO<sub>2</sub> del sistema de reacción, hubo una ligera disminución de la temperatura; y esto se puede explicar debido a que existe una relación termodinámica para ambas variables que es la siguiente:

-Se sabe que la entalpía (H), es una propiedad útil para el estudio de cambios a presión constante y además es función de la presión (P) y la temperatura (T). Por tanto, para un sistema cerrado de composición constante:

$$C_{SH} / \delta P)_T = - (C_{\delta T} / \delta P)_H C_p \quad \text{.. ec. 18}$$

Esta ecuación<sup>14</sup> relaciona el término  $(C_{\delta T} / \delta P)_H$  con la temperatura y presión bajo un flujo de calor llamado de "régimen constante".

Aplicado a la parte experimental, esta relación termodinámica explica el porque al desfogar el gas de CO<sub>2</sub> disminuye ligeramente la temperatura al disminuir la presión del sistema (en este caso se puede considerar que el sistema se encontraba bajo un régimen de flujo de calor constante, ya que el matraz del sistema siempre recibía la misma cantidad de calor a través de sus fronteras).

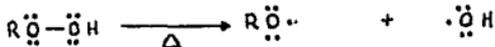
Hasta ahora solo se había demostrado que existía un gas CO<sub>2</sub> desprendiéndose del medio de reacción, pero ¿De dónde provenía?. Antes de contestar esta pregunta, es necesario plantear un mecanismo de reacción para las reacciones de injertación de los monómeros acrílicos.

Para plantear tal mecanismo, es necesario primero, analizar las condiciones de reacción; ya que para este caso, se está utilizando peróxido de benzoflona como iniciador y temperaturas por arriba de 100°C. estas condiciones son clásicas para mecanismos vía radicales libres, y más específicamente del tipo de Transferencia de cadenas por radicales libres.

Un mecanismo de reacción generalizado para las reacciones efectuadas se muestra en la figura 38.

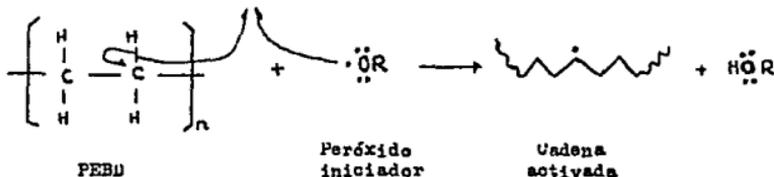
NOTA 14. - Para un análisis mas detallado ver ref. (24).

PASO 1: Generación de los radicales iniciadores.

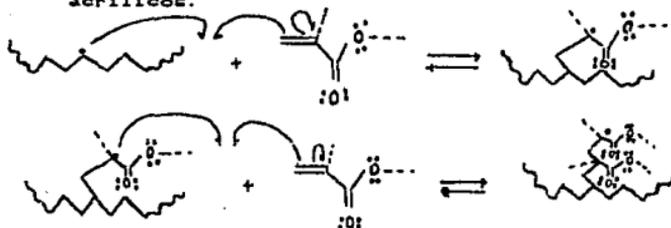


Peróxido iniciador      Radical iniciador

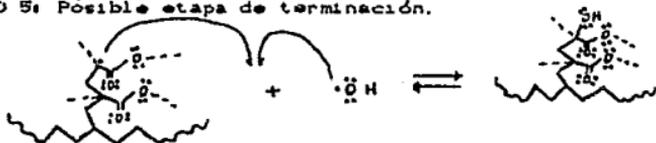
PASO 2: Etapa de INICIACION de la reacción, donde se generan sitios activos a lo largo de la cadena del polímero principal (PEBD para este caso).



PASO 3: Propagación de la reacción hacia los monómeros acrílicos.



PASO 5: Posible etapa de terminación.



NOTA: Las líneas punteadas en la estructura indican que puede o no haber grupo metilo.

FIG. 38.- MECANISMO GENERALIZADO DE REACCIÓN PARA LAS COPOLIMERIZACIONES "GRAFT" DE MONOMEROS ACRÍLICOS.

No obstante, existe una desventaja de la copolimerización "graft", que es la imposibilidad de controlar las reacciones laterales que compiten con la reacción de injertación. En este sentido, la principal reacción lateral que se llevó a cabo fue la homopolimerización del monómero acrílico, cuyo mecanismo de reacción se da en la figura 39.

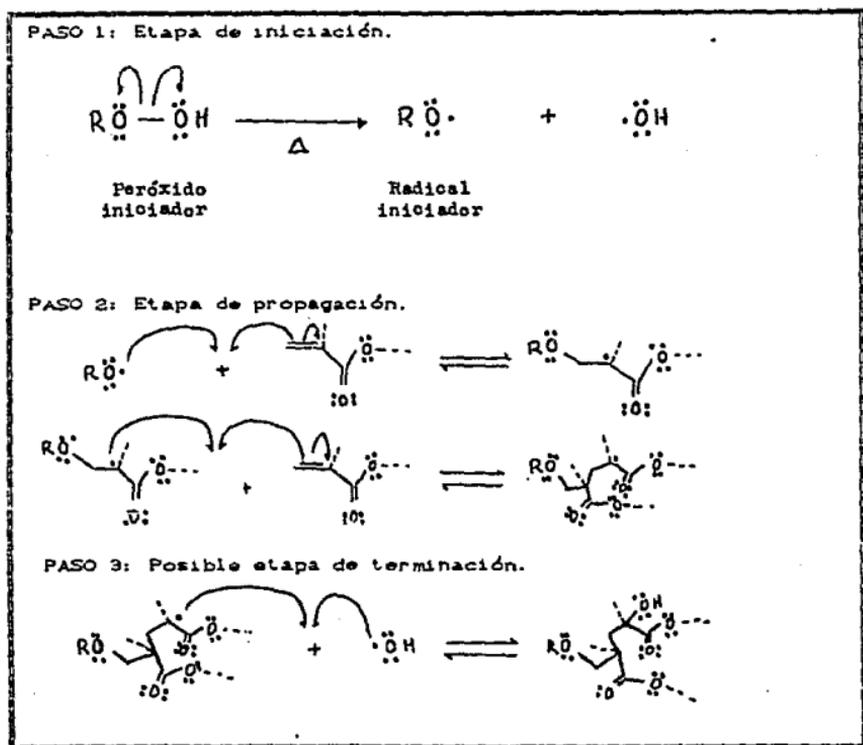


FIG. 39.- MECANISMO DE REACCION PARA LA PRINCIPAL REACCION LATERAL (HOMOPOLIMERIZACION DEL MONOMERO ACRILICO).

No se llevó a cabo la caracterización del homopolímero, pero

al término de 3.5 horas de reacción había aparición de una coloración amarilla-verdusca en el medio de reacción, la cual desaparecía cuando se llevaba a cabo el lavado del copolímero injertado con acetona (denotando que el producto formado era soluble en tal disolvente), lo anterior concuerda con los estudios hechos por Gabara (15) y (16).

Volviendo ahora a la pregunta : ¿De dónde proviene el  $\text{CO}_2$  de la reacción?, se puede contestar que dos posibilidades son:

- 1) Que provenga de los monómeros acrílicos injertados en el PEBD, y que también de esta forma se explique una posible causa del decaimiento de No. ácido a medida que aumenta el tiempo de reacción (ya que el No. ácido detecta la presencia de grupos carbonilos mediante la reacción acil-nucleofílica efectuada entre el  $\text{OH}^-$  y los grupos carbonilos). Tal desprendimiento se muestra en la figura 40.

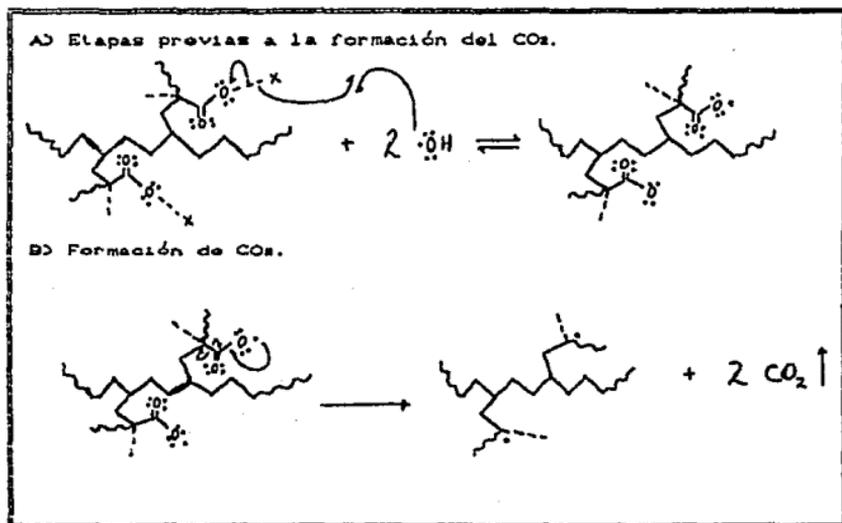
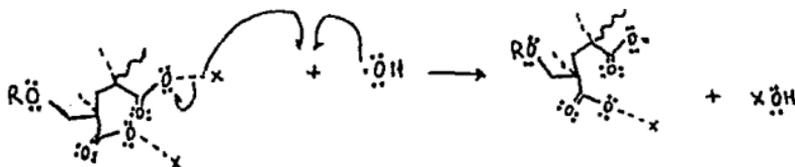


FIG. 40.- DESPRENDIMIENTO DE  $\text{CO}_2$  DE LAS CADENAS DE COPOLIMEROS "GRAFT".

2) Que el desprendimiento de CO<sub>2</sub> sea debido a los homopolímeros de monómeros acrílicos formados en las reacciones laterales, como lo muestra la figura 41.

Paso 1: Ruptura homolítica del radical X (donde X= grupo alquilo o hidrógeno).



Paso 2: Desprendimiento de CO<sub>2</sub>.

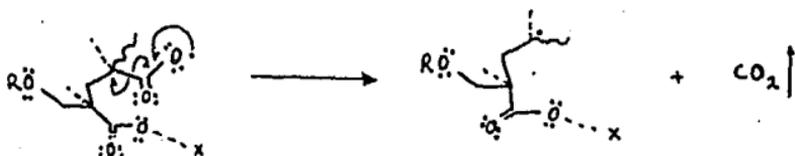
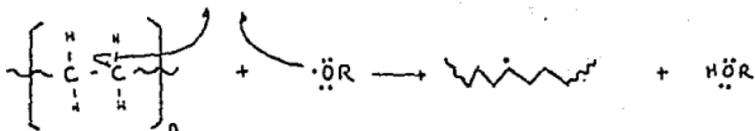


FIG. 41.- DESPRENDIMIENTO DE CO<sub>2</sub> DE LOS HOMOPOLÍMEROS DE MONÓMEROS ACRÍLICOS DE REACCIONES LATERALES.

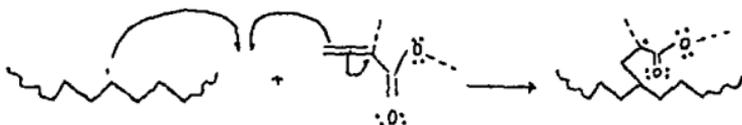
Para la explicación de la aparición de un segundo máximo durante el tiempo en que se llevaron a cabo las reacciones de injertación, se plantea la suposición de que posiblemente se lleve a cabo una reticulación en la cual los monómeros acrílicos originan un entrecruzamiento de cadenas en la matriz del polietileno. Lo anterior se muestra en la figura 42, donde como se

...é, existe una segunda posibilidad de injertación en otra cadena del PEBD.

Paso 1: Activación de la cadena de PEBD con radicales iniciadores.



Paso 2: Reacción de la cadena activada con monómeros acrílicos.



Paso 3: Macrorradical injertado que se reticula con otras cadenas de PEBD activadas.

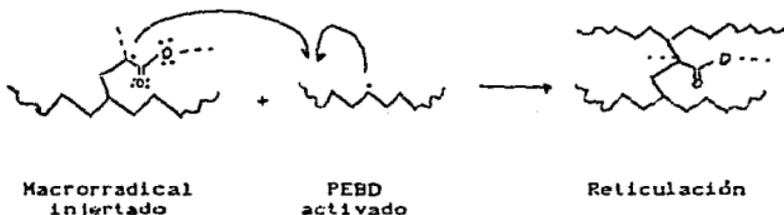


FIG. 42.- RETICULACION DEL TIPO PEBD-MONOMERO ACRILICO-PEBD QUE EXPLICA LA APARICION DE OTRO SEGUNDO MAXIMO EN EL COMPORTAMIENTO DE LA REACCION.

Por otro lado, los productos injertados obtenidos también se caracterizaron por tres técnicas instrumentales de análisis que

son DSC (análisis calorimétrico diferencial de barrido), DTA (análisis térmico diferencial, y hay que mencionar que también esta técnica involucra lo que se conoce como TGA que es un análisis termogravimétrico); y finalmente, espectroscopía infrarroja (I.R.).

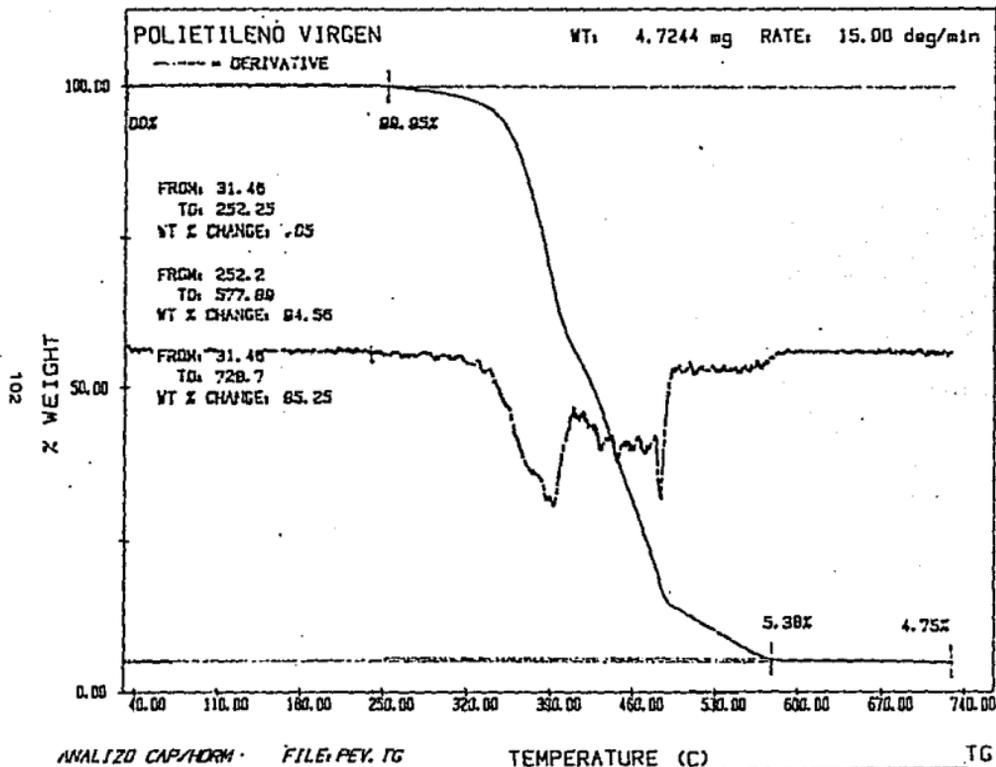
Los resultados obtenidos de los análisis DSC y DTA se muestran en la tabla 21.

TABLA 21 .- RESULTADOS DE DSC Y DTA PARA LOS DIFERENTES COPOLIMEROS "GRAFT" Y PEBD VIRGEN UTILIZADO.

MUESTRA	T <sub>FUSION</sub> °C	T <sub>CRIST.</sub> °C	Δ H <sub>FUSION</sub> CAL/g	T <sub>DESC.</sub> °C	I. CRIS- TALINIDAD
PEBD virgen	100.26	99.93	13.59	239.0	19.69
Injerto Ac. acrí- lico-g- PEBD	112.90	91.10	13.08	239.0	18.96
Injerto Met. de metilo -g- PEBD	95.07	91.04	10.12	253.0	14.66
Injerto Acrilato de etilo PEBD	111.64	99.00	16.34	241.0	23.68
Injerto acrilato de butilo -g- PEBD	112.64	91.62	17.91	234.0	25.61
ANALISIS	DSC	DSC	DSC	DTA (TGA)	DSC

Los resultados se obtuvieron a partir de los termogramas que se muestran en las figuras 43 a 52, respectivamente.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
 DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
 DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES



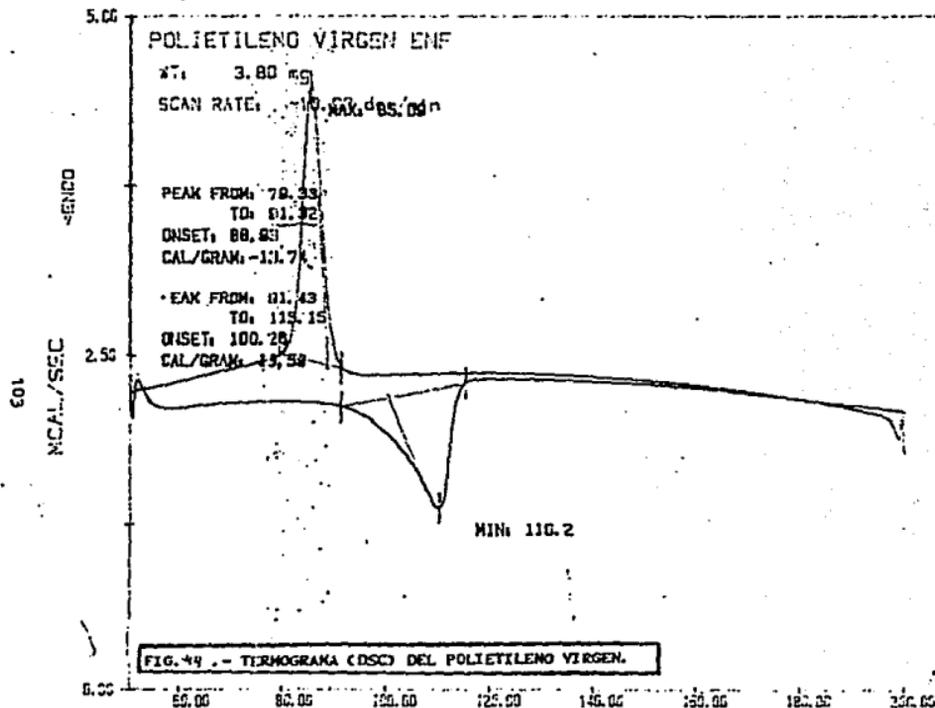
ANALIZO CAP/NORM FILE: PEV.TG

DATE: 91/10/01 TIME: 09:29

FIG. 13 . - THERMOGRAMA (TG) DEL POLIETILENO VIRGEN.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES

239



ANALISIS CAP/TERM

FILE: PEPE.D4

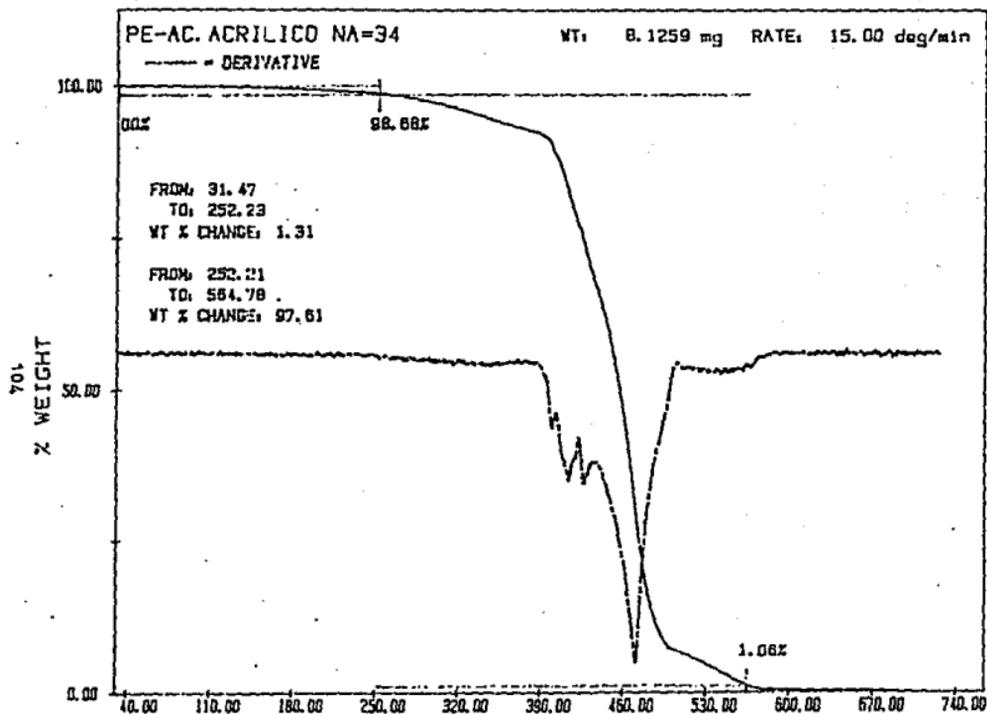
TEMPERATURE (C)

DSC

DATE: 91/09/30

TIME: 12:08

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES



ANALIZO CAP/NORM

FILE:PEAA.TG

TEMPERATURE (C)

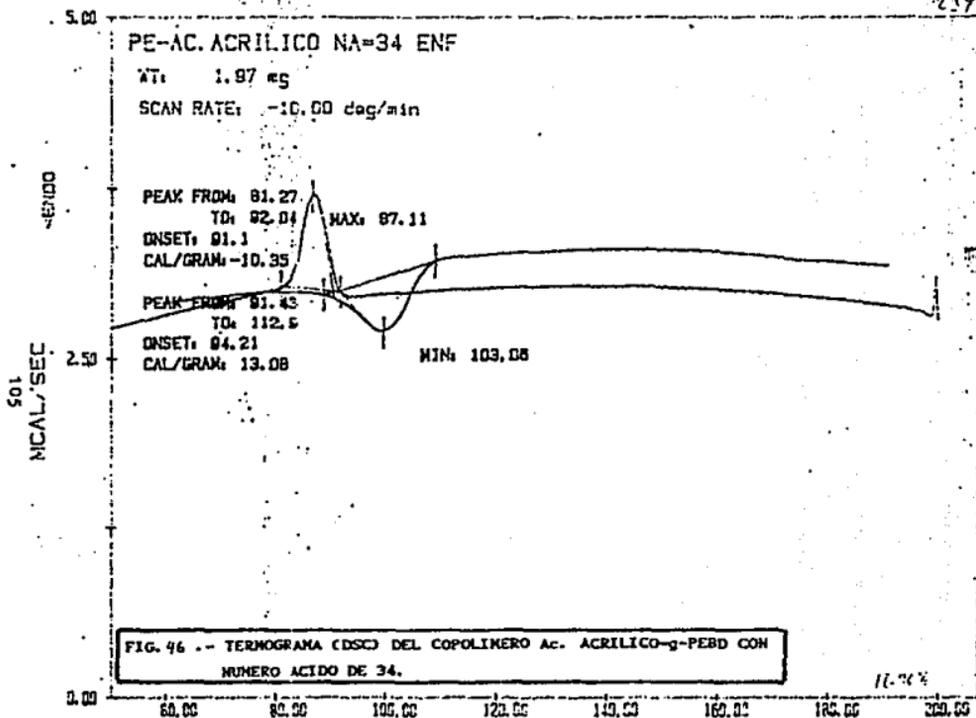
TG

DATE: 91/10/01

TIME

FIG. 45 -- TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO AC. ACRILICO-g-PESD CON  
NUMERO ACIDO DE 34.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES



ANALISIS DTA/DRX

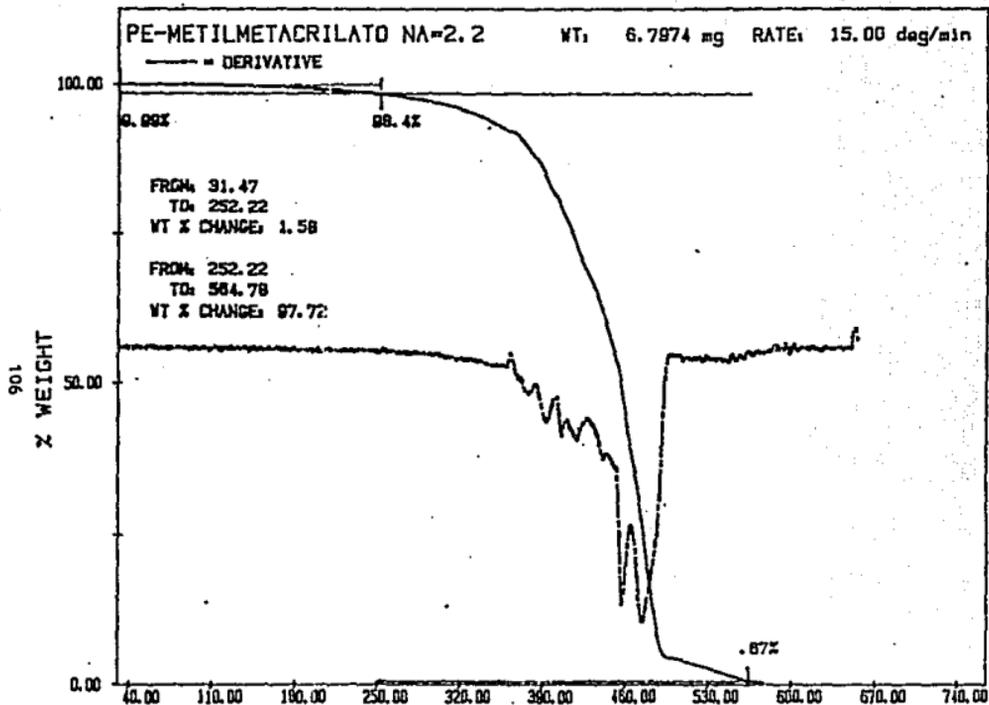
FILE:PEMAE.D4

TEMPERATURE (C)

DSC

DATE: 01/09/90

TIME: 09:41



ANALIZO CAP/NDRH

FILE: PE.M.TG

TEMPERATURE (C)

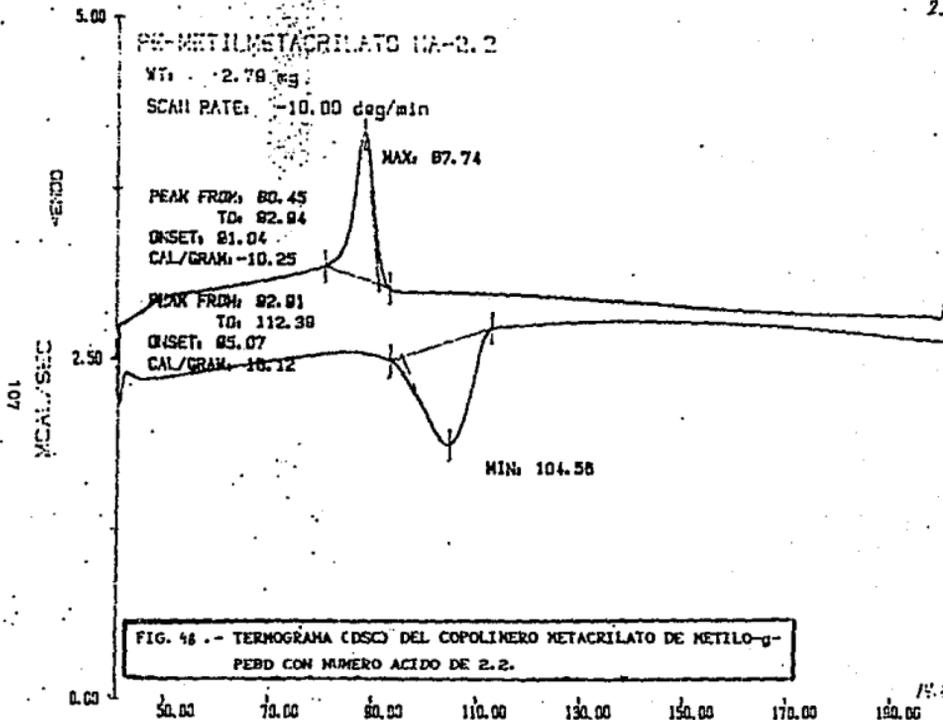
TG

DATE: 91/10/01

FIG. 11 .- TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO METACRILATO DE METILO-9-  
PEBD CON NUMERO ACIDO DE 2.2.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES

253



ANALIZO CAP/GRAM

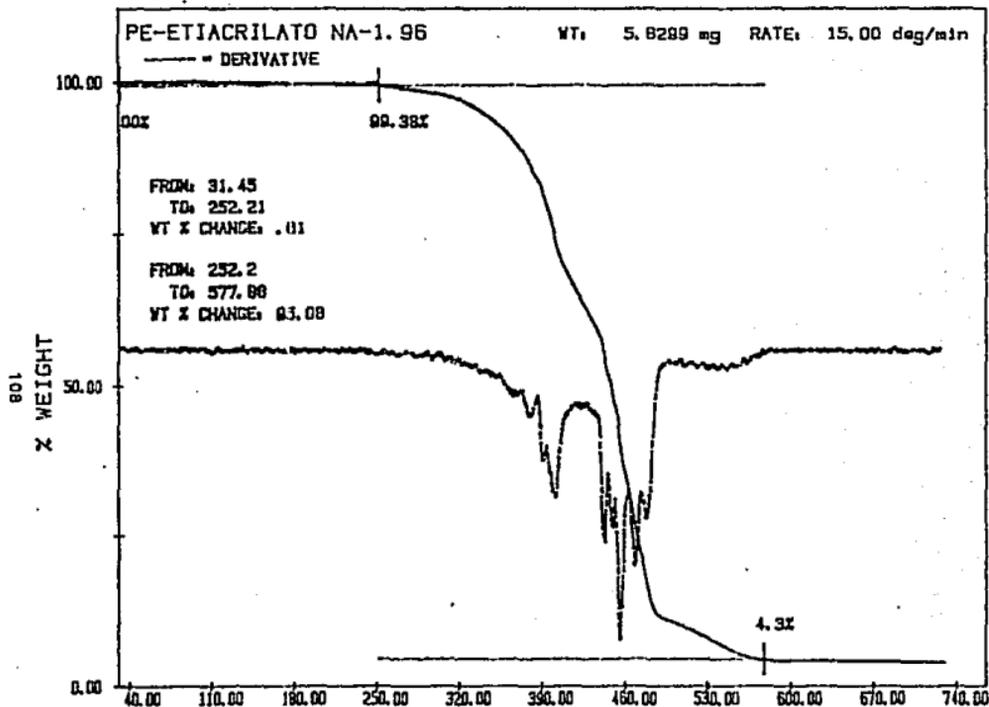
FILE: PEMME.D4

TEMPERATURE (C)

DSC

DATE: 8/08/27

TIME: 08:47



ANALIZO CAP/NORM

FILE: PEEA.TG

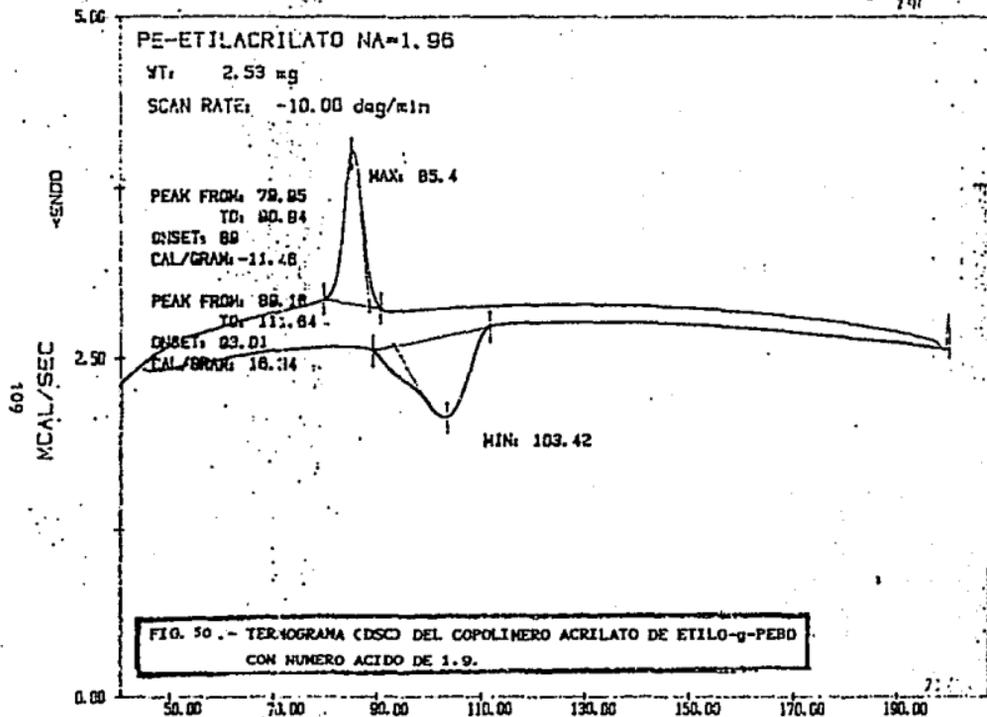
TEMPERATURE (C)

TG

DATE: 91/10/01

FIG. 11.- TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO ACRILATO DE ETILO-g-PEDD  
CON NUMERO ACIDO DE 1.9.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES



ANALIZO CAP/HORM

FILE:PEEAE.D4

TEMPERATURE (C)

DSC

DATE: 81/08/27

TIME: 10:52

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES

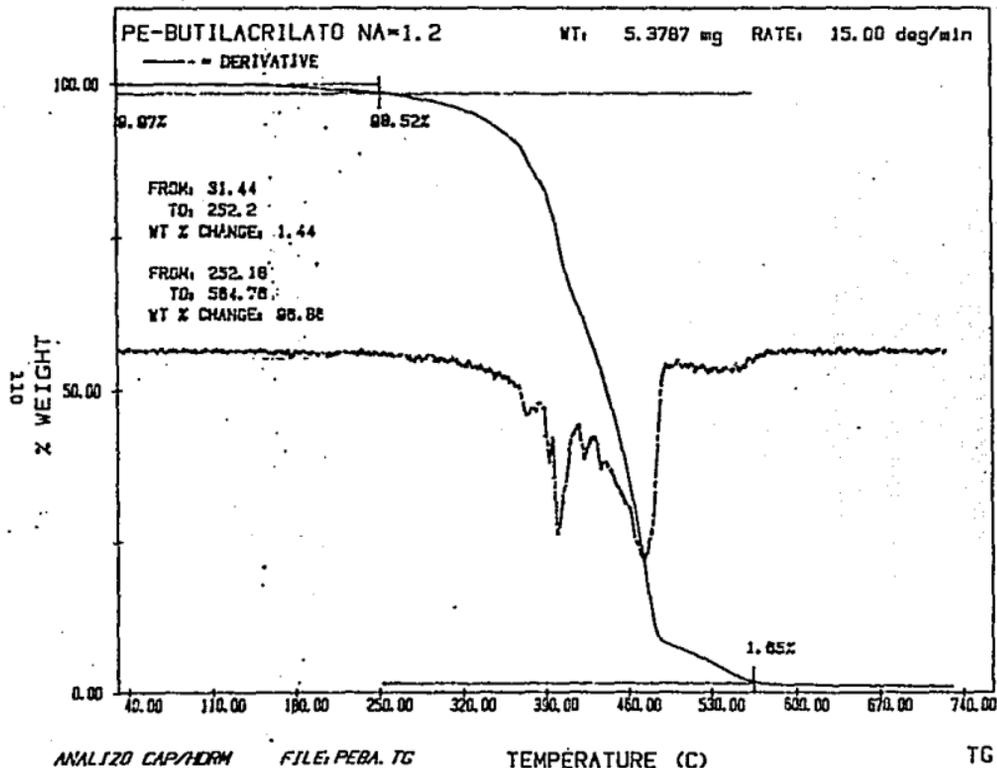
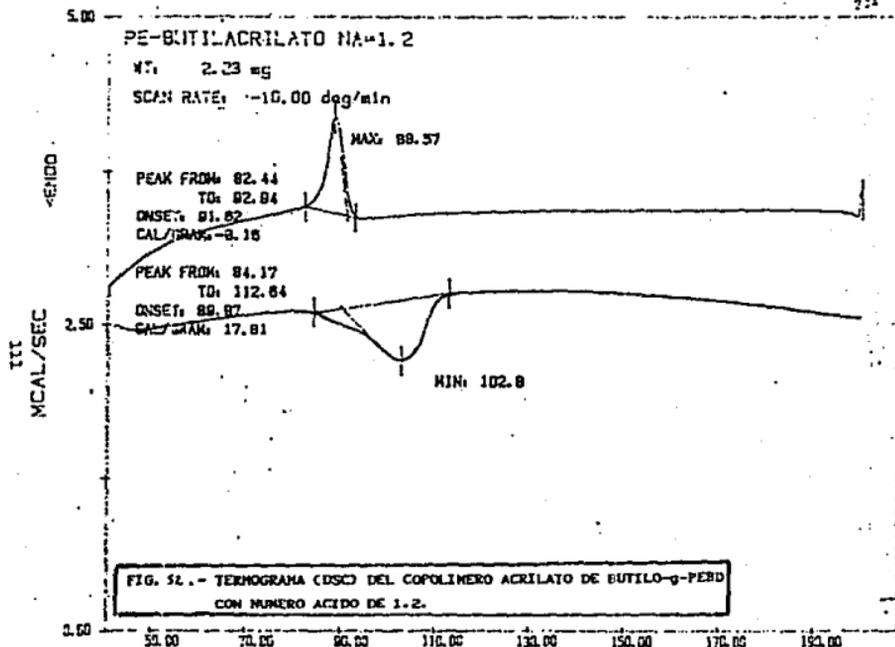


FIG. 51 -- TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO ACRILATO DE BUTILO-g-PEBD  
CON NUMERO ACIDO DE 1-2.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES



ANALIZO CAR-HDRM FILE: PEBAE.D4

TEMPERATURE (C)

DSC

DATE: 91/08/27 TIME: 13:14

De la observación de los resultados presentados en la tabla 21, se puede afirmar que ninguno de los injertos obtenidos, presenta las mismas propiedades que el polietileno virgen utilizado.

Por otro lado, no se puede generalizar que, para obtener valores altos de temperatura de fusión, se requiera de números ácidos bajos; es decir, no obedece a una regla, pues para el injerto metacrilato de metilo -g- PEBD se presenta un valor bajo de temperatura a pesar de tener un núm. ácido más alto que el copolímero "graft" de acrilato de etilo -g- PEBD.

Asimismo, para los otros parámetros se puede decir que los copolímeros injertados diferentes no siguen tampoco ninguna regla, sino que las propiedades son individuales de cada especie.

Lo que sí se puede generalizar, tanto para los copolímeros injertados como para cualquier especie polimérica, es que mientras más cristalino es su arreglo estructural, se requiere de mayor cantidad de CALOR para llegar a fundir la muestra, como lo demuestra el cambio de entalpía en la tabla 21, dicho cambio de entalpía se calculó a partir del porcentaje de cristalinidad (27).

Por último, con respecto a la caracterización de los injertos obtenidos mediante la técnica de espectroscopía I.R., se obtuvieron las siguientes bandas para cada injerto tratado individualmente:

• PEBD (PX-184506) virgen: Utilizando la misma técnica de pastilla para la obtención del espectro del polietileno que se utilizó para llevar a cabo la inserción de monómeros acrílicos, su espectro I.R. presentó las siguientes bandas importantes: banda muy angosta y grande en la región de  $3016-2848 \text{ cm}^{-1}$ , característica de enlace C-H de tipo  $sp^3$ ; y, banda a aproximadamente  $1475 \text{ cm}^{-1}$ , característica de grupo -CH<sub>2</sub>-.

- Injerto Ac. acrílico-g-PEBD: Las bandas a  $2920\text{ cm}^{-1}$  y  $2848\text{ cm}^{-1}$  del espectro son características de enlace C-H de tipo  $sp^3$  stretching, ya que caen en el intervalo de  $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$  característico de grupo alquilo (46); la banda a  $1720\text{ cm}^{-1}$  es característica de grupo carbonilo (intervalo de  $1775\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ), y más aún de ácido carboxílico del tipo al-COOH ya que cae en el intervalo de  $1725\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ; por último, la banda a  $1480\text{ cm}^{-1}$  es característica del grupo  $\text{-CH}_2\text{-}$ .
- Injerto Ac. metacrílico-g-PEBD: El espectro I.R. presenta las siguientes bandas importantes: banda con dos picos a  $2928\text{ cm}^{-1}$  y  $2848\text{ cm}^{-1}$ , característicos de enlace C-H de tipo  $sp^3$ ; banda que aparece a aprox.  $1728\text{ cm}^{-1}$ , característica de Ac. carboxílico  $\alpha, \beta$ -insaturado (intervalo de  $1730\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ ); la presencia de dicho ácido se confirma con la aparición de una banda ancha en el intervalo de  $3550\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  asignada al grupo  $\text{-OH}$  del ácido carboxílico.
- Injerto metacrilato de metilo -g- PEBD: Las bandas a  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2848\text{ cm}^{-1}$  y  $1480\text{ cm}^{-1}$ , ya han sido descritas para el Ac. acrílico; y la banda a  $1744\text{ cm}^{-1}$ , es característica de grupo éster (intervalo de  $1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$ ).
- Injertos acrilato de etilo -g- PEBD y acrilato de butilo-g-PEBD: Presentan las mismas bandas que el metacrilato de metilo-g-PEBD.

Los espectros de I.R. para cada injerto se muestran en las figuras 53 a 58.

De los resultados obtenidos por esta técnica analítica, se pueden decir dos cosas importantes, que confirman que se llevó a cabo la reacción de injertación:

- 1) No existen bandas que muestren insaturaciones de tipo olefínicas (después de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), lo cual demuestra que se

eliminaron las  $\alpha$ -insaturaciones de los monómeros acrílicos como lo marcan los mecanismos de reacción propuestos.

- 2) En todas las muestras de los copolímeros "graft" hay un pico característico de grupo carbonilo, que cuando se utilizaban monómeros acrílicos de tipo éster, aparecía precisamente como grupo carbonilo de éster alifático. Dicha banda no se encuentra en el espectro del polietileno virgen utilizado en la inserción de los monómeros

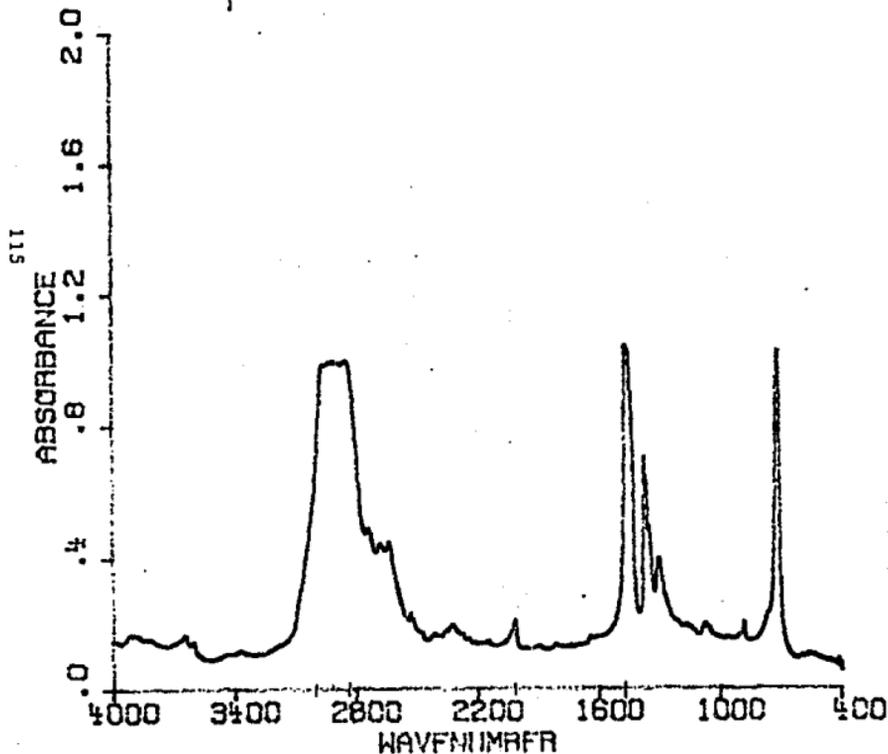
En función de los resultados obtenidos anteriormente, se decidió encontrar las condiciones de reacción óptimas para conseguir el mayor núm. ácido (mayor inserción de monómero en el polímero principal). De esta forma se eligió la reacción de injertación para el copolímero Ac. acrílico-g-PEBD, ya que presentó los mayores números ácidos.

Ya también se había verificado que, la relación 10:2 PEBD-iniciador (en peso) era adecuada. Por otra parte, el procedimiento a seguir iba a ser mismo que el descrito antes, salvo el cambio a dos diferentes temperaturas por separado de  $135 \pm 3^\circ\text{C}$  y  $145 \pm 3^\circ\text{C}$ .

PE INJ

FIG. 53 .- ESPECTRO I.R. DEL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD VIRGEN  
UTILIZADO.

ESPECTROMETRIAS  
OPERADOR. M R F  
ESPECTRO. NO. 635  
TECNICA. PASTILLA  
13/SEPTIEMBRE/91



POLIETILENO-AC. ACRILICO

FIG. 54 .- ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON  
NUMERO ACIDO DE 34.

N.A. 34

ESPECTROMETRIAS  
OPERADOR. FFA-MRF  
TECNICA. PASTILLA  
ESPECTRO. NO. 627  
10/SEPTIEMBRE/91

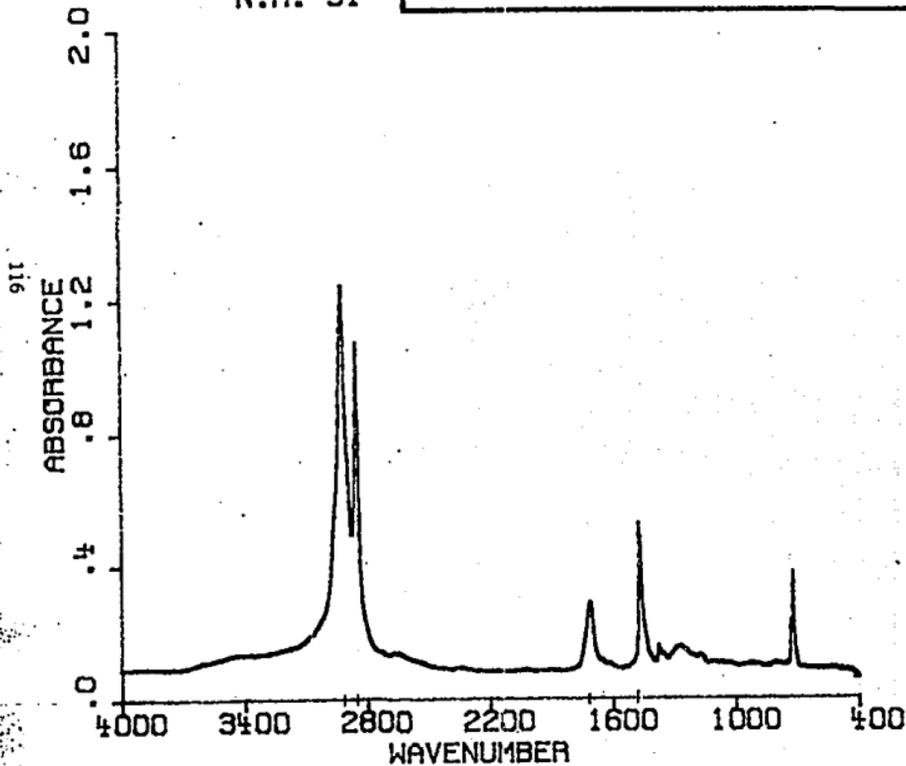


FIG. 55 .- ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO Ac. METACRILICO-g-PEBD  
CON NUMERO ACIDO DE 5.0.

OPERADOR. MRF  
TEC. PASTILLA  
ESPECTRO. 887  
DIC 12 1991.

PE-MET

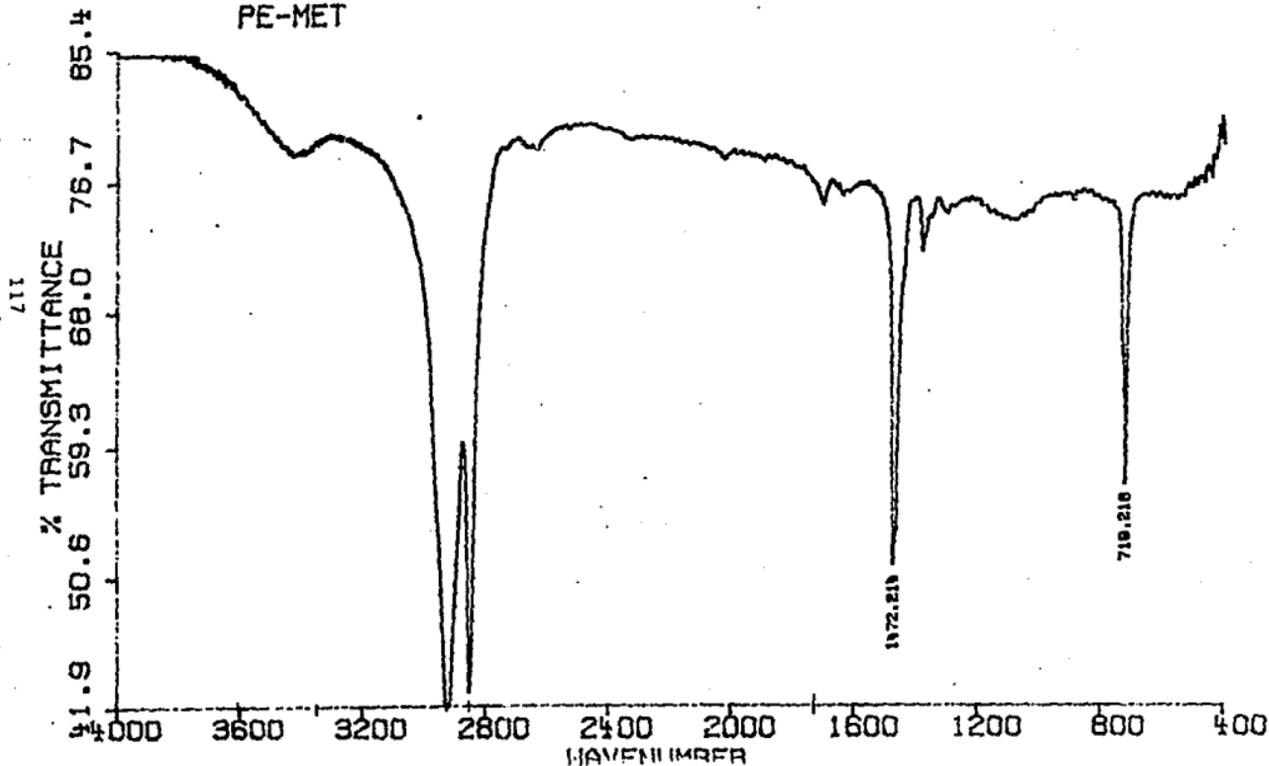
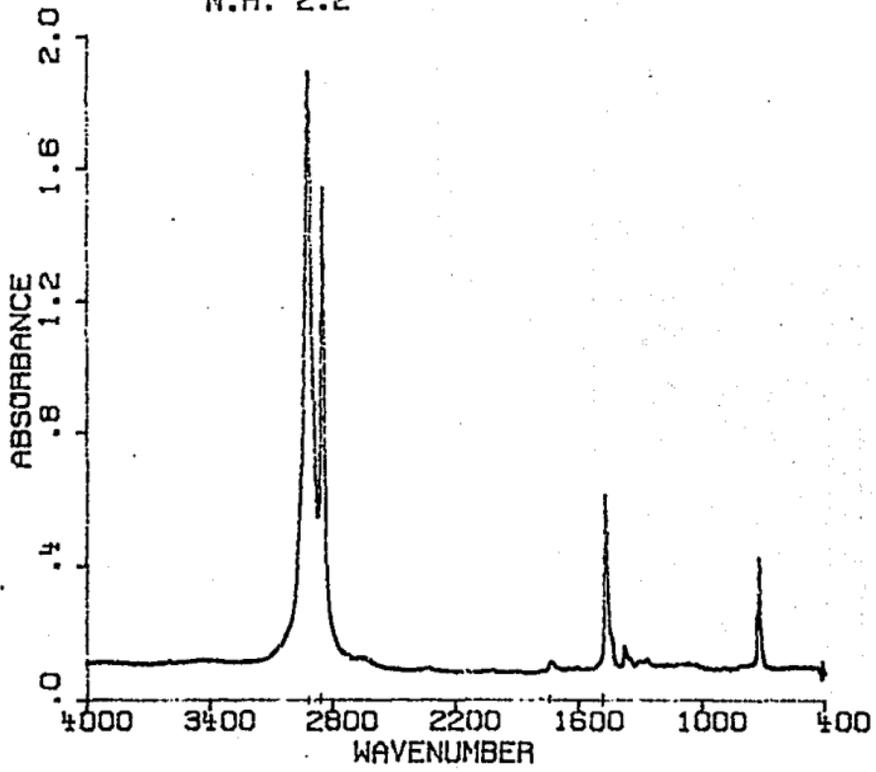


FIG. 56 .- ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO METACRILATO DE METILO-g-PEBD  
CON NUMERO ACIDO DE 2.2.

N.A. 2.2



I M P  
ESPECTROMETRIAS  
OPERADOR. FFA-MRF  
TECNICA PASTILLA  
ESPECTRO. NO. 630  
11/SEPTIEMBRE/91

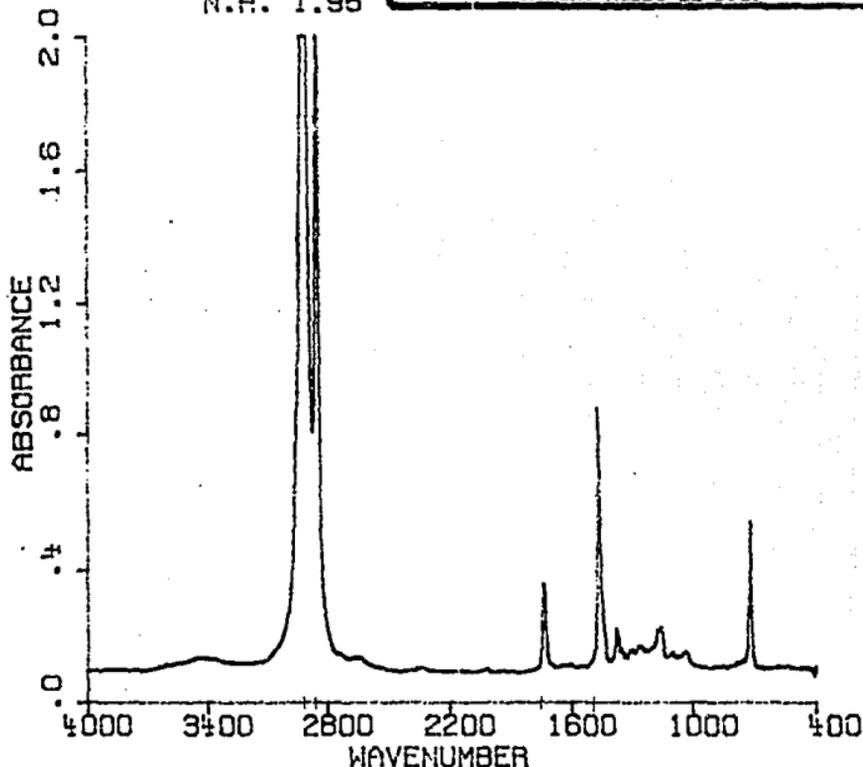
811

POLIETILENO-ETIL ACRILATO

FIG. 57.- ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO ACRILATO DE ETILO-g-PEBD CON  
NUMERO ACIDO DE 1.9.

N.A. 1.96

ESPECTROMETRIAS  
OPERADOR. FFA-MRF  
TECNICA. PASTILLA  
ESPECTRO. NO. 629  
11/SEPTIEMBRE/91

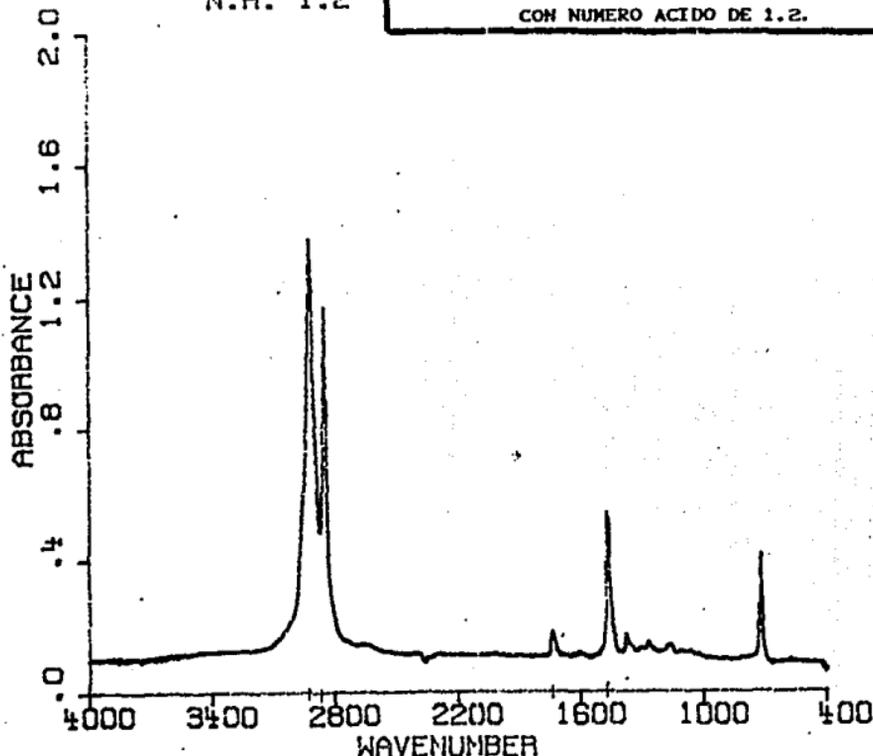


POLIETILENO-BUTIL ACRILATO

N.A. 1.2

FIG. 58 -- ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO ACRILATO DE BUTILO-g-PEBD  
CON NUMERO ACIDO DE 1.2.

ESPECTROMETRIAS  
OPERADOR. FFA-MRF  
TECNICA. PASTILLA  
ESPECTRO. NO. 628  
11/SEPTIEMBRE/91



Los resultados y las observaciones obtenidas para cada temperatura fueron las siguientes:

TABLA 22. - RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA REACCION DE INJERTACION DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD A  $135 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .

TIEMPO (HD)	ml. DE KOH GASTADOS	No. Ac.	OBSERVACIONES
1.0	11.7	85.08	- ADICION DE MONOMERO DESTILADO A PRESION REDUCIDA ( $60^{\circ}\text{C}$ Y 70 KPA), A 1 GOTTA / 6 SEGUNDOS.  - A DOS HORAS DE REACCION EL MEDIO SE TORNA AMARILLO VERDUZCO.
1.5	13.5	79.74	
2.0	11.6	85.08	
3.0	11.0	81.71	
4.0	10.0	86.10	

TABLA 23. - RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA REACCION DE INJERTACION DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD A  $145 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .

TIEMPO (HD)	ml. DE KOH GASTADOS	No. Ac.	OBSERVACIONES
1.0	10.0	86.10	- ADICION DE MONOMERO DESTILADO A PRESION REDUCIDA ( $60^{\circ}\text{C}$ Y 70 KPA), A 1 GOTTA / 6 SEGUNDOS.  - A UNA HORA DE REACCION EL MEDIO SE TORNA AMARILLO VERDUZCO.
1.5	11.5	84.52	
2.0	9.6	83.88	
3.0	9.2	81.81	
4.0	8.7	48.81	

El comportamiento gráfico de estas dos reacciones se puede visualizar mejor en las figuras 59 y 60 para ambas temperaturas respectivamente. De las tablas y los gráficos se puede ver que la temperatura que favorece a una mayor cantidad de injerto es a  $135 \pm 3^{\circ}\text{C}$ ; sin embargo, a  $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$  se lleva todavía una mayor cantidad de injerto.

De esta parte experimental existen tres comentarios que son importantes de hacer:

- 1) Las condiciones óptimas de injertación encontradas para llevar a cabo la síntesis del copolímero Ac. acrílico-g-PEBD son: relación PEBD-monomero 10:2 (en peso), relación PEBD-iniciador 10:2 (en peso) y temperatura de  $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .
- 2) El punto de la reacción donde se lleva a cabo la máxima cantidad de injerto es a aproximadamente 1.5 horas.
- 3) El incremento de temperaturas favorece a las reacciones laterales, fundamentalmente a la homopolimerización del monómero, ya que su reactividad es mucho mayor que la del PEBD; como lo muestra la tabla 19, en donde a una hora de reacción existe aparición de la coloración amarillo-verdusca característica del homopolímero poliacrílico.



Como confirmación del método de control de la reacción, se propuso llevar a cabo un estudio de variación de pesos del producto final comparado con la cantidad inicial de resina de PEBD (50g.) utilizada, en función del tiempo de reacción (80). Para ello, se realizó nuevamente la reacción de injertación a las condiciones óptimas encontradas, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 24.

TABLA 24.- VARIACION DE PESOS Y Nos. ACIDOS COMO FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION A LAS CONDICIONES OPTIMAS ENCONTRADAS.

TIEMPO (HD)	DIFERENCIA DE PESOS (g)	ml. PRON. DE KOH	NUMERO ACIDO
1.0	8.0668	12.07	67.71
1.5	8.3634	13.87	77.80
2.0	8.8120	11.80	65.87
3.0	8.2593	11.20	62.83
4.0	4.7414	10.23	57.39

La distribución de la diferencia de pesos con respecto al tiempo de reacción se muestra en la figura 61, donde como se puede ver, el comportamiento es muy parecido al de los gráficos de No. ácido contra el tiempo de reacción.

Por otro lado, es conveniente mencionar los siguientes comentarios de la tabla 24:

- 1) Como se puede ver de la tabla 18, existe cierta concordancia y reproducibilidad en los resultados obtenidos para el injerto a las mismas condiciones de reacción (a 1.5 horas se obtuvieron números ácidos en diferentes experimentos de 79.10 y 77.8 como máximos respectivos). Esto también permite ver que el No. ácido puede ser un parámetro de control de calidad del producto final.
- 2) El tratar de encontrar alguna relación de peso diferenciado con el No. ácido es prácticamente imposible, ya que como ya se ha

mencionado existen varias posibilidades de injertación a la cadena principal y además la reacción deja escapar CO<sub>2</sub> que posiblemente provenga de los monómeros injertados. como lo muestra la figura 82. Lo que si se puede calcular, a partir de las ecuaciones 12 y 13, es el porcentaje total de conversión y el porcentaje de la "eficiencia de inserción", de tal forma que:

$$\% \text{ total de conversión} = \frac{8.3634 \text{ g.}^{15}}{10.621 \text{ g. de Ac. acrílico}} \times 100$$

$$\% \text{ total de conversión} = 78.74 \%$$

$$\% \text{ eficiencia de la reacción de injertación} = \frac{50 \text{ g. de PEBD}}{58.3634 \text{ g.}} \times 100$$

$$\% \text{ eficiencia de la reacción de injertación} = 85.67 \%$$

Los valores anteriores muestran que la eficiencia de la reacción es un poco baja manejando un criterio estricto; sin embargo, también se deben de considerar como parámetros cualitativos, ya que no se indica en ningún momento alguna corrección de pérdida de peso por desprendimiento de CO<sub>2</sub>. También otro análisis importante que indican estos valores, es que no se llegó al máximo de injertación, lo cual se podría llegar a hacer encontrando las condiciones de reacción adecuadas. Es conveniente mencionar que en esta investigación no se varió la cantidad de monómero como lo hizo Gabara (15) y (16), quien manejó diferentes relaciones en peso de resina-monómero.

NOTA 15.- Para el cálculo de los porcentajes anteriores se tomó el valor de la diferencia de pesos que presenta el mayor número deido, debido a que como ya se ha explicado, en este punto se presenta la mayor cantidad de inserción del monómero en el polímero.

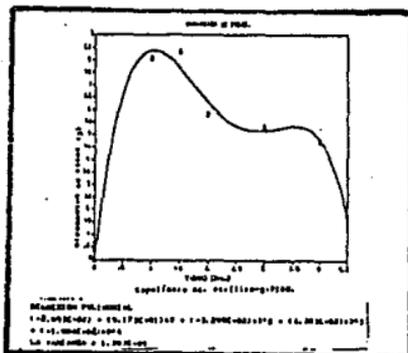


FIG. 61. - GRAFICO DE INCREMENTO EN PESO CON RESPECTO AL TIEMPO.

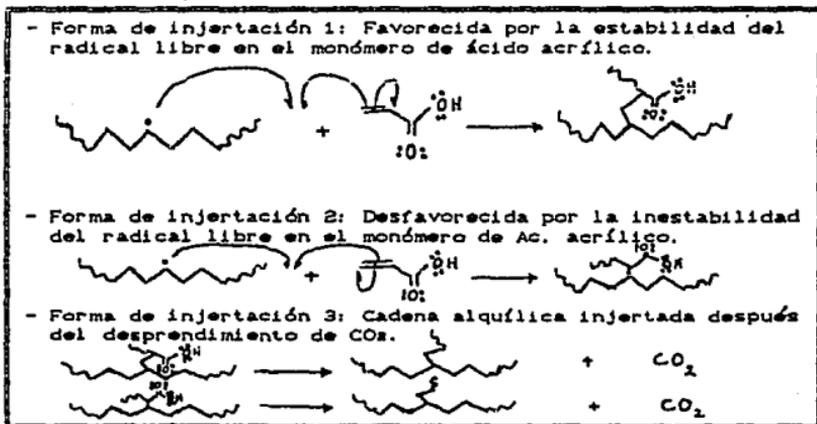


FIG. 62. - DIFERENTES FORMAS DE INJERTACION.

Se puede decir que el tratar de encontrar alguna relación de los pesos "diferenciados" obtenidos antes y después de la reacción de injertación con el número ácido es prácticamente imposible. Sin embargo, cualitativamente de la tabla 24, se puede ver que el número ácido aumenta cuando la diferencia de pesos es mayor, y esto conlleva a verificar que efectivamente hubo mayor cantidad de monómeros injertados.

Para verificar el injerto de ácido acrílico sobre PEBD a diferentes tiempo de reacción, las muestras cuyas diferencias de pesos se registraron en la tabla 24, fueron también caracterizadas por los tres análisis habituales: DSC, DTA-TG y espectroscopía I.R..

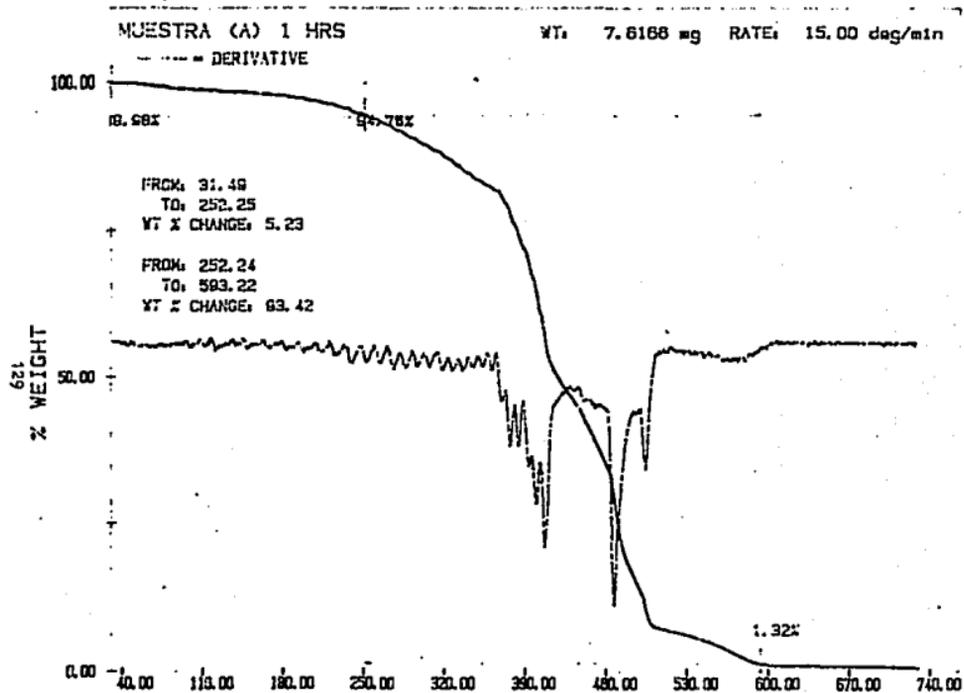
Los resultados obtenidos por las tres técnicas antes mencionadas se encuentran resumidos en la tabla 25, y los termogramas así como los espectros I.R. obtenidos se muestran en las figuras 63 a 77 para cada muestra respectivamente (es decir, un termograma de DSC, uno de DTA-TG y un espectro I.R. por cada muestra).

Haciendo un análisis de los resultados presentados en la tabla 25, existe una interrelación entre los parámetros "arquitecturales" o estructurales y los fisicoquímicos. Obviamente, el parámetro estructural manejado en este caso es la cristalinidad; y como se comprueba, a mayor cristalinidad en la estructura se requiere de mayor cantidad de calor para llegar a fundir la muestra.

También, es conveniente mencionar que los resultados de la tabla 25 muestran que el porcentaje de cristalinidad es mayor cuando se presenta la mayor cantidad de injerto. Esto es muy posiblemente debido a que el ácido acrílico proporciona elementos (O e H) que debido a su polaridad originan mayor número de interacciones del tipo de fuerzas de Vander Waals.

TABLA 25.- RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS ANALISIS  
 INSTRUMENTALES EMPLEADOS, PARA LOS INJERTOS OBTENIDOS  
 A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCION PARA EL ACIDO  
 ACRILICO SOBRE PEBD.

MUESTRA (H DE REACCION)	TEMP. DE FUSION (°C)	TEMP. DE CRIST. (°C)	ΔH DE FUSION (CAL/g)	TEMP. DE DESCOMP. (°C)	% CRIST.	BANDAS I.R. (cm <sup>-1</sup> )
1.0 N. A. =87.7	95.42	92.60	10.43	239.0	15.12	- 2944 - 2920 - 1744 - 1480
1.5 N. A. =77.9	94.29	90.99	12.17	227.0	17.63	- 2968 - 2872 - 1720 - 1480
2.0 N. A. =65.9	97.33	92.37	9.03	246.0	13.08	- 2920 - 2848 - 1720 - 1456
3.0 N. A. =62.9	94.66	92.23	11.88	231.0	17.22	- 2920 - 2848 - 1720 - 1456
4.0 N. A. =57.4	94.66	92.68	9.75	239.0	14.13	- 2920 - 2848 - 1744 - 1480



ANALIZO CAP/FORM

FILE: NAH1.TG

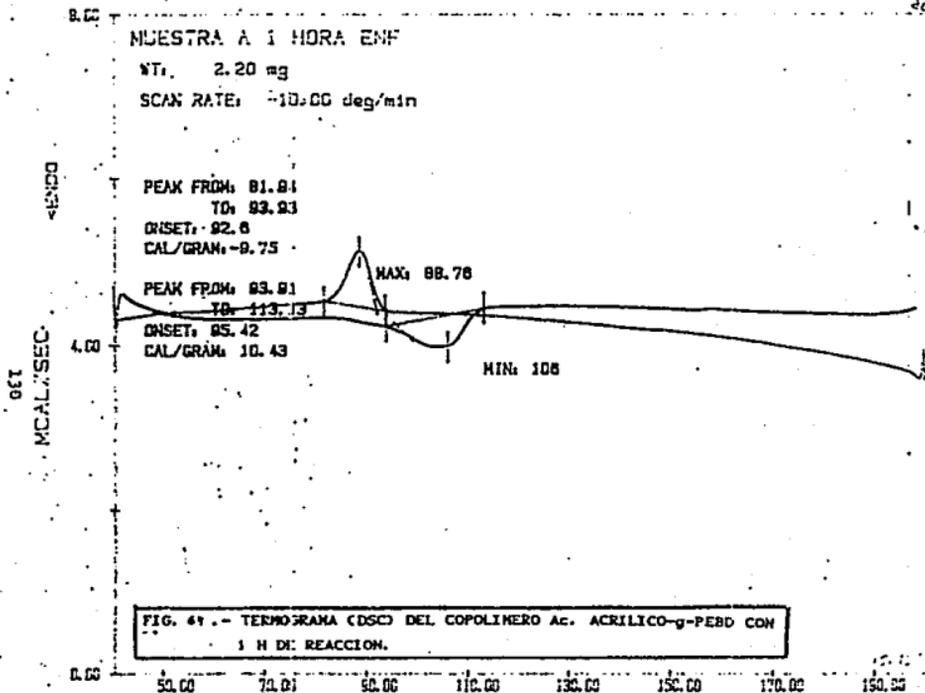
TEMPERATURE (C)

TG

DATE: 81/10/04

FIG. 63.- TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEUO CON  
1 H DE REACCION.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES



ANALIZO CAP/MDRV

FILE:NA1HE.D4

TEMPERATURE (C)

DSC

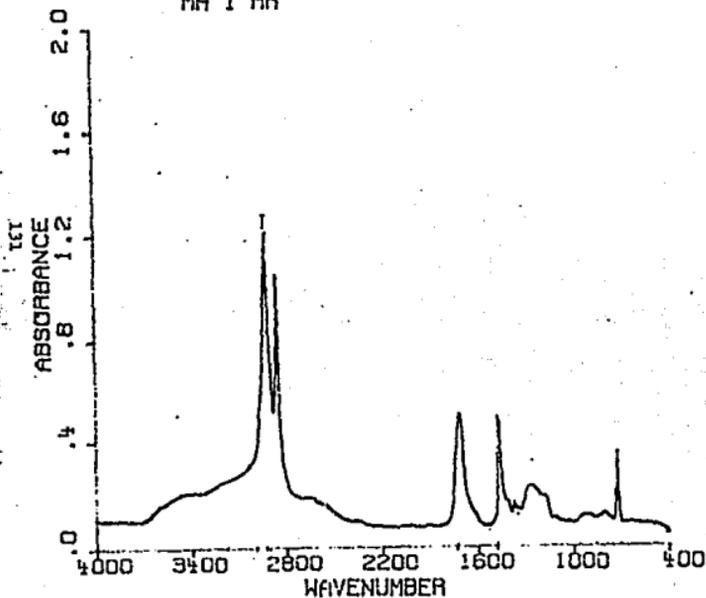
DATE: 91/09/24

TIME: 12:06

FIG. 65 -- ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON 1 H DE REACCION.

MA 1 HR

ESPECTROMETRIAS  
OPERADOR. MAF-FFA  
TECNICA. PASTILLA  
ESPECTRO. NO. 622.  
10/SEPTIEMBRE/91



QUANTUM 480 1.5 HRS

WT: 11.8388 mg RATE: 15.00 deg/min

DERIVATIVE

100

10.00

66.24

FROM: 31.43

TC: 252.19

WT % CHANGE: 3.71

FROM: 252.17

TC: 568.82

WT % CHANGE: 94.88

100  
132

100

45.00

115.00

180.00

252.00

320.00

352.00

461.00

530.00

600.00

670.00

740.00

1.57%

ANALITO CARBON

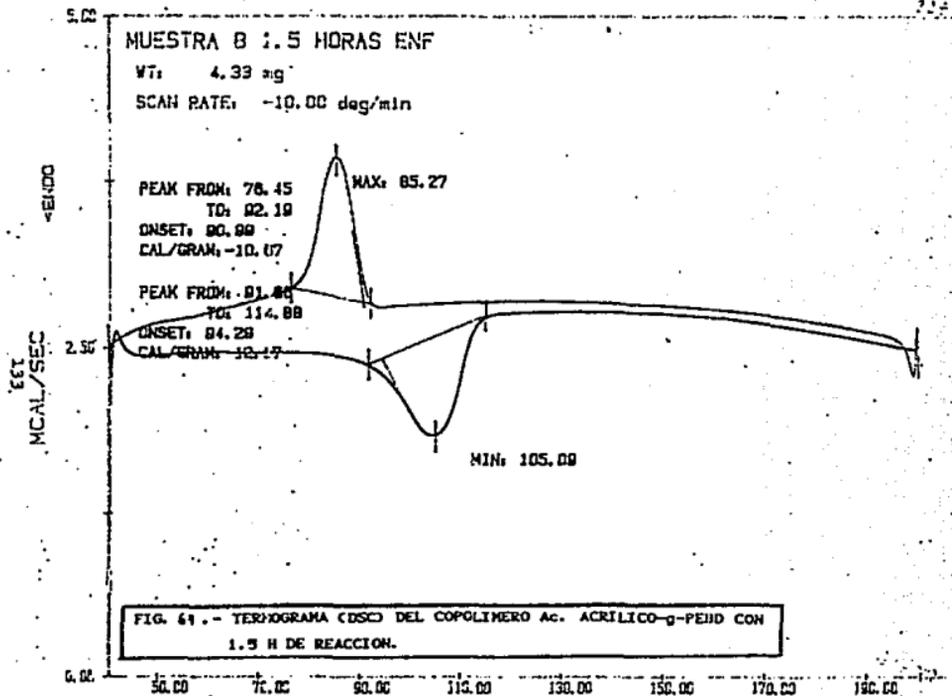
11.8388 mg

15.00 deg/min

DATE: 01/10/04

FIG. 66 -- TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON  
1.5 H DE REACCION.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
 DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
 DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES



ANALISIS CAP/TERM

FILE: MBE.D

TEMPERATURE (C)

DSC

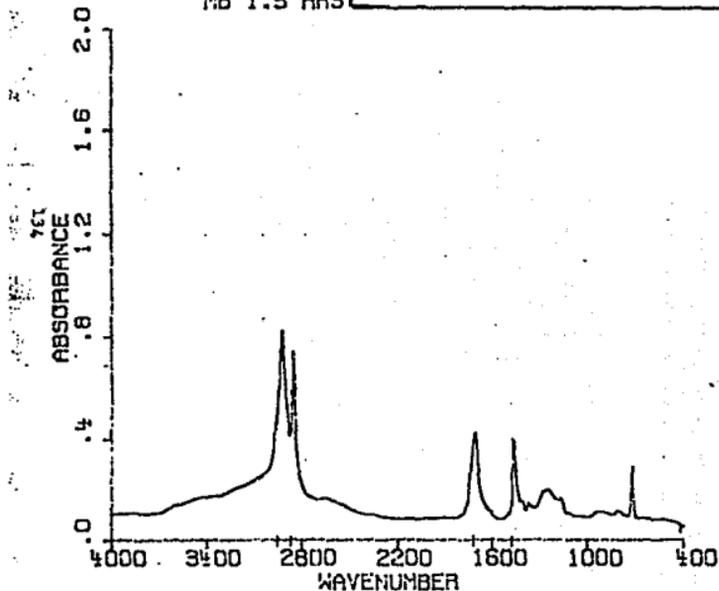
DATE: 01/09/24

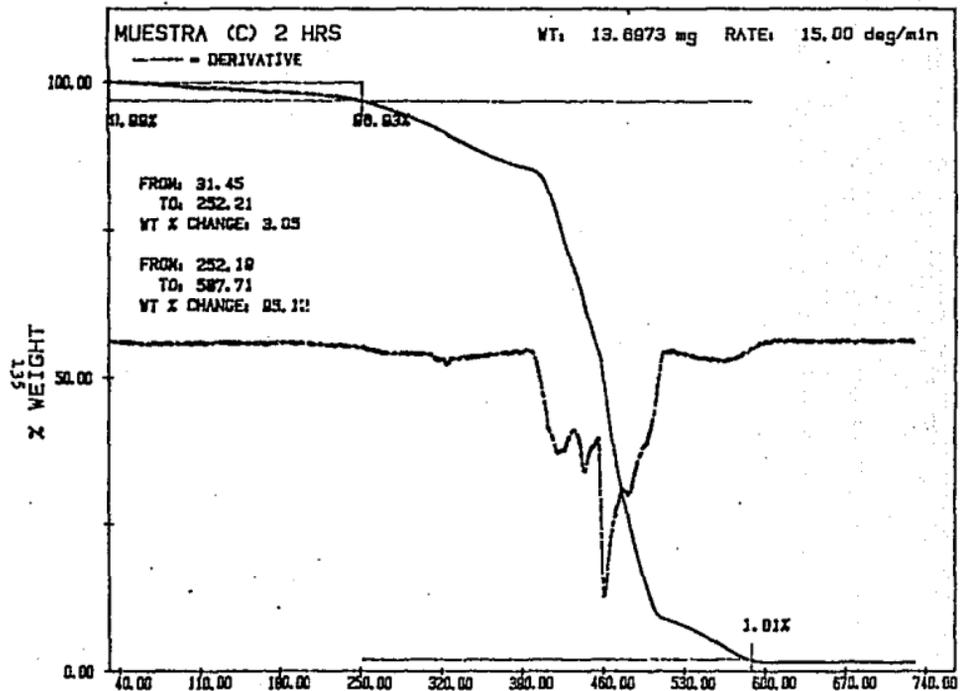
TIME: 16:41

MB 1.5 HRS

FIG. 6b .- ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO AC. ACRILICO-g-PEBD CON  
1.5 H DE REACCION.

ESPECTROMETRIAS  
OPERADOR. FFA-MRF  
TECNICA. PASTILLA  
ESPECTRO. NO. 623.  
10/SEPTIEMBRE/91





ANALIZO CAP/FORM

FILE: MCH. TG

TEMPERATURE (C)

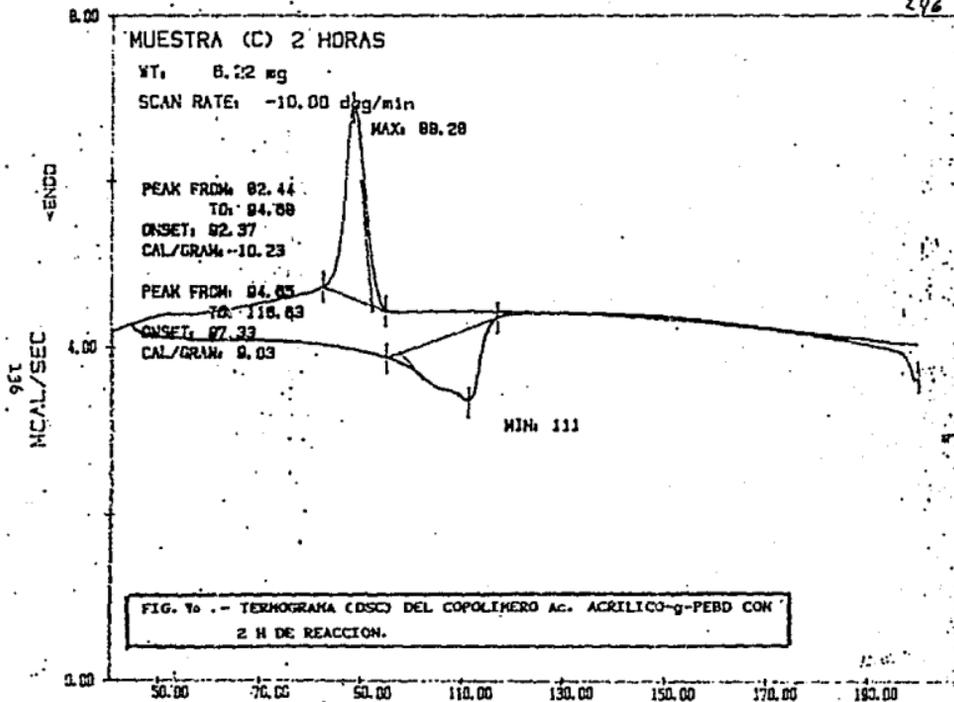
TG

DATE: 01/10/03

FIG. 69 -- TERNOGRAHA CTG) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON  
2 H DE REACCION.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES

246



ANALIZO CAP/FORM

FILE: M02E.DJ

TEMPERATURE (C)

DSC

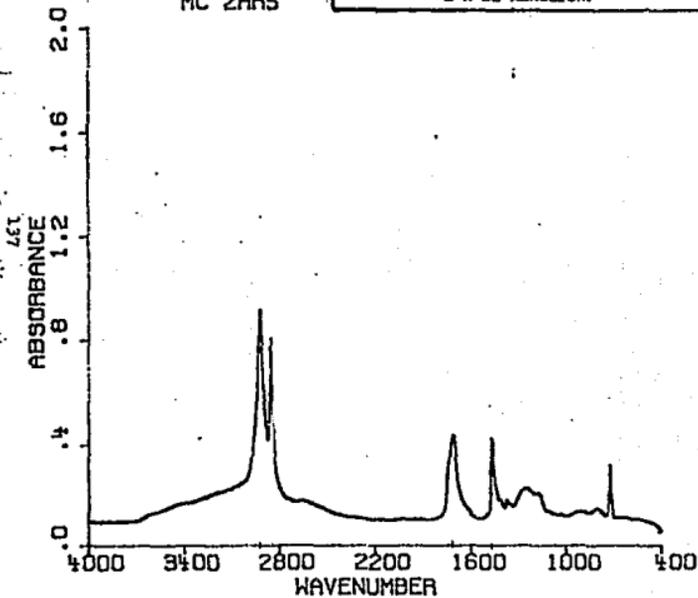
DATE: 81/09/25

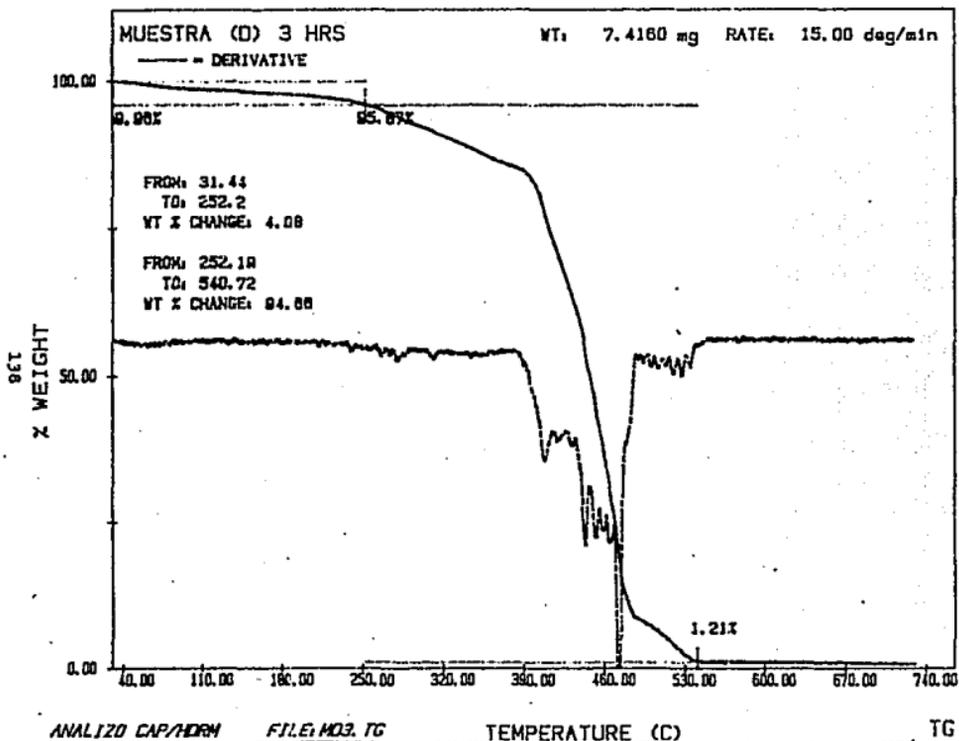
TIME: 09:06

MC 2HRS

FIG. 71 -- ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON  
2 H DE REACCION.

ESPECTROMETRIAS  
OPERADOR. FFA-MRF  
TECNICA. PASTILLA  
ESPECTRO. NO. 624.  
10/SEPTIEMBRE/91



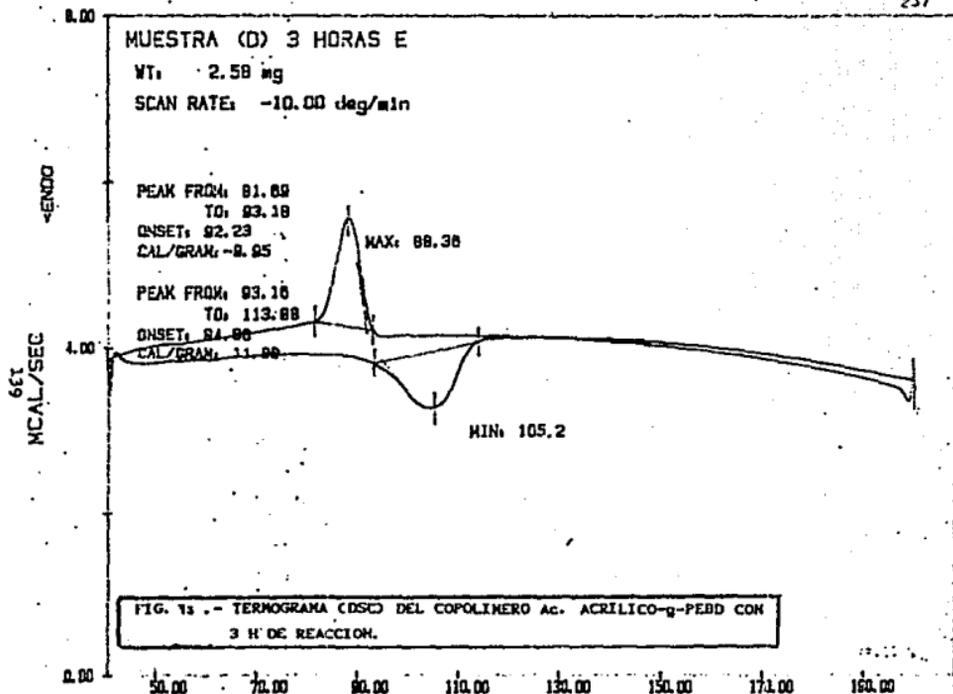


DATE: 91/10/03

FIG. 72 -- TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO AC. ACRILICO-g-PEBD CON  
3 H DE REACCION.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES

231



ANALIZO CAP/HORM FILE:AD3E.D4

TEMPERATURE (C)

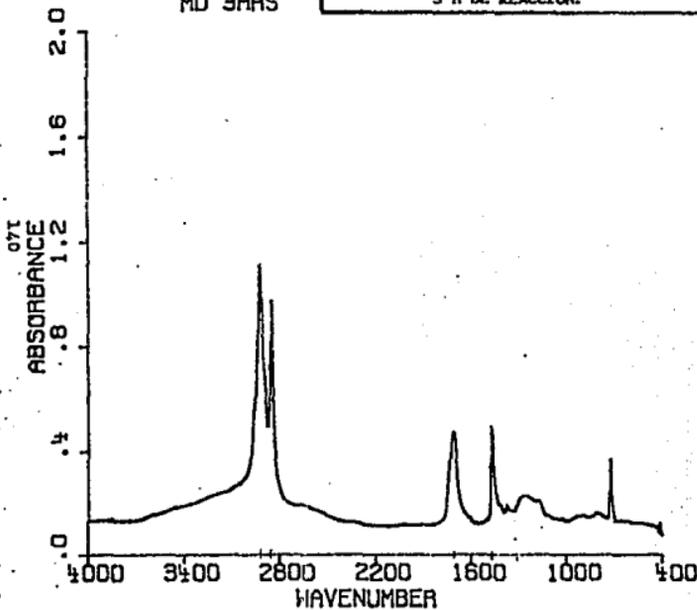
DSC

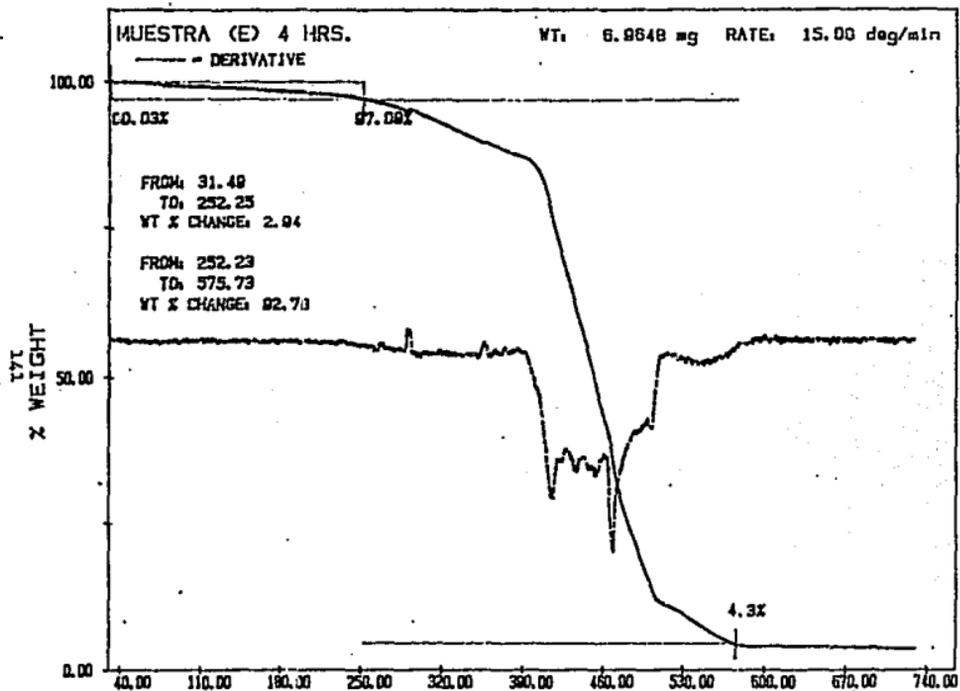
DATE: 91/09/25 TIME: 12:47

MD 3HRS

FIG. 74 .- ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO AC. ACRILICO-g-PEDD CON  
3 H DE REACCION.

ESPECTROMETRIAS  
OPERADOR. FFA-MAF  
TECNICA. PASTILLA  
ESPECTRO. NO. 625  
10/SEPTIEMBRE/91





ANALIZO CAP/FORM

DATE: 91/10/02

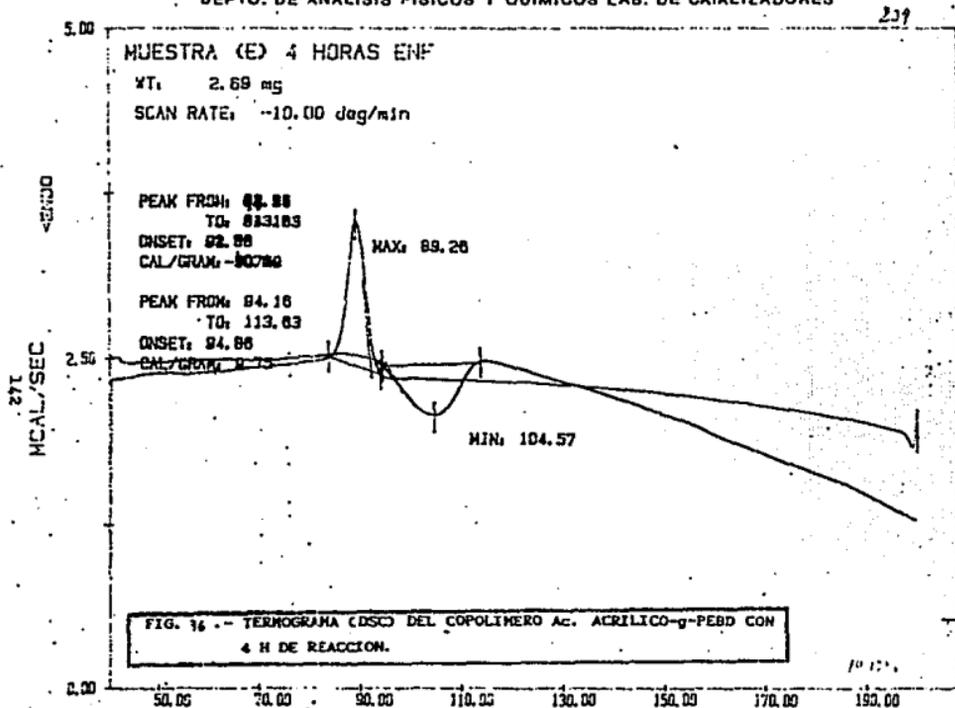
FILE: ME4L.TG

TEMPERATURE (C)

FIG. 15 .- TERNOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON  
4 H DE REACCION.

TG

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO  
DIVISION DE QUIMICA ANALITICA  
DEPTO. DE ANALISIS FISICOS Y QUIMICOS LAB. DE CATALIZADORES

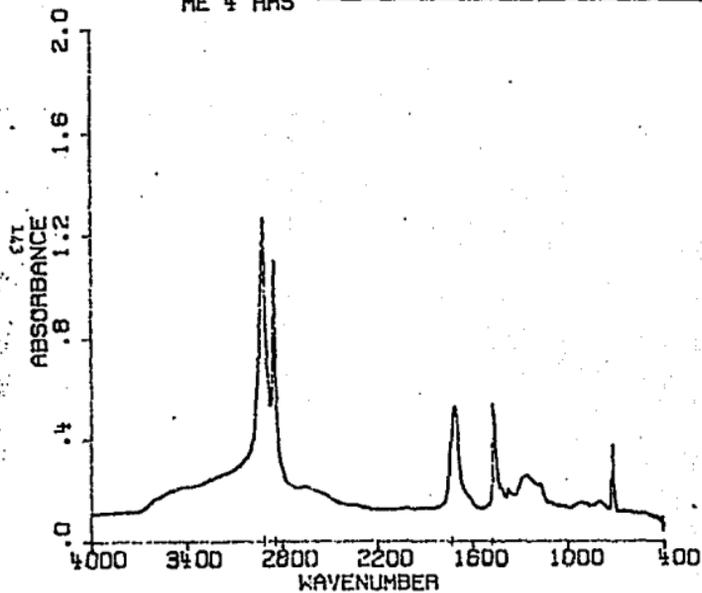


ANALIZO CAP/ADRN FILE: ME4E.D4  
DATE: 91/09/26 TIME: 14:57

TEMPERATURE (C)

DSC

FIG. 17 .- ESPECTRO I. R. DEL COPOLIMERO AC. ACRILICO- $\gamma$ -PEBD CON  
4 H DE REACCION.



ESPECTROMETRIAS  
OPERADOR. FFA-MRF  
TECNICA. PASTILLA  
ESPECTRO. NO. 626  
10/SEPTIEMBRE/91

Otro hecho interesante es que las temperaturas de fusión, de cristalización y de descomposición presentaron valores menores para la muestra que presenta mayor cantidad de injerto con respecto a los demás. Lo anterior es lógico desde el punto de vista de estabilidad química, ya que mientras mas se iba aumentando la temperatura, la muestra iba descomponiéndose con la liberación de CO<sub>2</sub>.

Asimismo, si se comparan los valores de las tres temperaturas antes mencionadas para las últimas dos muestras (3.0 y 4.0 horas de reacción respectivamente), se observará que estos valores obtenidos son bastante parecidos; es decir no hubo una variación apreciable. Esto es muy posible debido a que la velocidad de desprendimiento de CO<sub>2</sub> ya no era tan rápida como al principio.

En lo que corresponde a la temperatura de cristalización, si se observa en la tabla 25, no existe una variación considerable de valores en todas las muestras; sin embargo la que se podría decir que esta mas distante de los valores de los demás es aquella que presenta mayor cantidad de injerto, siendo este valor menor a los demás. Esto se debe muy posiblemente al rompimiento de las fuerzas de Vander Waals y a la rotación de cadenas hacia un segundo arreglo cristalino.

Por otro lado, resulta interesante también comentar que las bandas más importantes de los espectros I.R. para estas muestras son bastante parecidas. Estas bandas son cuatro fundamentalmente, de las cuales se puede decir lo siguiente:

- Las bandas que caen en el intervalo de 3015 a 2848 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace C-H de tipo sp<sup>3</sup>; es decir, característica de alcanos.
- Las bandas presentadas a 1720 cm<sup>-1</sup> y a 1744 cm<sup>-1</sup> son características de grupo carbonilo ( >C = O ).
- La banda a aprox. 1480 cm<sup>-1</sup> es característica de grupo -CH<sub>2</sub>-.

Para finalizar con la caracterización del injerto obtenido con Ac. acrílico se realizaron dos pruebas de tipo físico y se compararon los resultados obtenidos con el polietileno PX-18450G virgen. Estas pruebas fueron la determinación de su M.F.I. (ASTM D-1238) que se realizó cinco veces con el fin de obtener un promedio aritmético; mientras que la determinación de la densidad (ASTM-1505) se realizó tres veces con el mismo fin. Los resultados de estas pruebas se muestran en las tablas 26 y 27, respectivamente.

TABLA 26.- RESULTADOS DE M.F.I. DEL INJERTO DE Ac. ACRILICO-g-PEBD Y EL PEBD VIRGEN UTILIZADO.

SUSTANCIA: PX-18450G	
M.F.I. prom. (g/10 min)	42.33
SUSTANCIA: COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD (N.A. = 70-80)	
M.F.I. prom. (g/10 min)	38.82

TABLA 27.- RESULTADOS DE DENSIDAD DEL INJERTO DE Ac. ACRILICO-g-PEBD Y EL PEBD VIRGEN UTILIZADO.

SUSTANCIA: PX-18450G	
DENSIDAD prom. (g/cc)	0.918
SUSTANCIA: COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD (N.A. = 70-80)	
DENSIDAD prom. (g/cc)	0.950

El análisis de los resultados reportados en las tablas 26 y 27, vuelve a confirmar la inserción del ácido acrílico sobre el PEBD, ya que el M.F.I. disminuyó con el injerto, indicando que el peso molecular se incrementó.

Los resultados de densidad nos indican un incremento en los materiales modificados comparados con el polietileno virgen; siendo que la densidad está relacionada directamente con el peso molecular de la sustancia. Esto confirma una vez más el aumento del peso molecular.

#### VIII.7 ASPECTO ECONOMICO.

##### VIII.7.1 Estudio del mercado.

Antes de continuar con el desarrollo de este trabajo, es conveniente mencionar el porque se llevó a cabo esta investigación. Si bien se recuerda, la materia prima con la que se eligió trabajar fué el polietileno de baja densidad PX-18450G, el cual como ya se mencionó, es un polietileno de PEMEX; sin embargo, esta empresa nacional cuenta con varios tipos de polietileno de baja densidad, y no solo ello, sino también de alta densidad.

Para justificar la principal razón por la que se eligió trabajar con un polietileno de baja densidad, es conveniente ver la situación que tenían las resinas sintéticas en México hasta 1967. Dicha situación se muestra en la tabla 28.

TABLA 28.- SITUACION DEL CONSUMO DE LAS RESINAS SINTETICAS EN  
 MEXICO (1987).  
 (TONELADAS).

RESINA	CAPACIDAD INSTALADA	PRODUC.	IMPORT.	EXPORT.	CONSUMO APARENTE
- ABS	20,000	13,200	2,900	2,950	13,500
- Acetales	1,400	1,200	250	300	1,150
- Cloruro de polivinilo	302,000	280,615	2,230	153,820	128,025
- Copolímeros de acetato cloruro de vinilo	----	10,148	132	4,550	5,730
- Epóxicas	13,700	4,580	1,250	----	5,810
- Fenólicas	51,507	13,170	102	31	13,241
- Melámnicas	11,700	3,875	192	4	4,063
- Poliamida (Nylon)	2,500	1,850	300	----	1,950
- Policarbonato	----	----	515	----	515
- Poliéster insaturado	37,425	18,500	920	----	19,420
- PET	14,500	10,500	50	9,000	1,550
- Poliesti- reno	164,020	128,167	575	31,580	97,183
- PEAD	100,000	75,130	55,500	----	131,720
- PEBD	339,000	275,000	23,060	----	298,060
- Polimetil metacri- lato (Acrí- lico)	23,000	18,000	1,100	4,100	13,000
- Polipro- pileno	----	----	85,210	----	85,210
- Teflón	----	----	140	----	140
- Poliureta- no	55,500	24,135	315	----	24,450
- Ureicas	100,000	82,380	25	99	82,355
- Recubri- mientos y adhesivos	120,000	95,250	150	4,632	88,168
- Las demás	216,748	17,956	33,543	----	53,749
<b>TOTAL</b>	<b>1,600,000</b>	<b>1,051,436</b>	<b>209,550</b>	<b>210,986</b>	<b>1,050,000</b>

Como se puede ver de la tabla 28, el polietileno de baja densidad ocupaba la principal posición y por mucho sobre las demás resinas (incluyendo el polietileno de alta densidad) dentro del consumo aparente del mercado de resinas, y su producción es casi igual a la del PVC.

Si bien se observa, el consumo aparente para 1987, fué de 298,060 toneladas al año, lo cual significaba un consumo de 24,838 toneladas al mes. Para 1989, el consumo del PEBD en toneladas por mes fué de 50,200; es decir, mas del doble de consumo (tabla 29) realizado en 1987. No obstante, para 1991, el consumo promedio de toneladas por mes fué de 42,400; es decir, hubo un decremento del 15.5% en el consumo de ventas de dicho polímero.

Lo anterior, marca una variación en los consumos de ventas para las resinas esperada para 1992 y años venideros, ya que los niveles de ventas tanto para poliolefinas como para PVC han llegado a un grado casi estable donde su porcentaje de incremento al año es bajo o nulo, como consecuencia de la introducción de nuevos materiales poliméricos al mercado, que presentan mejores propiedades fisicoquímicas (como los plásticos de ingeniería por ejemplo).

Como se sabe, el consumo de una resina depende directamente del grado y variación de aplicaciones que se le pueda dar a la misma, así como su costo. Si se hace una comparación, las poliolefinas son relativamente más baratas con respecto a otros polímeros (por ejemplo, el costo del PEBD es de 2,800 pesos el kilogramo, mientras que el ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) grado inyección tiene un precio de 5,530-7,050 pesos por Kg. ó el Nylon-66 que tiene un costo de 11,800 pesos el Kg.); sin embargo, su grado de aplicaciones está llegando a un límite comparado con el ABS.

Por otro lado, si se observa en la tabla 29, dentro de los polietilenos de baja densidad de PEMEX, los polietilenos PX-212001 y PX-184506 presentaron un nivel estable de consumo promedio en los años de 1989 a 1991; pero peor aún, presentaron niveles más bajos de consumo aún comparados con el PEAD en 1991.

TABLA 29.- RESUMEN DEL COMPORTAMIENTO DEL CONSUMO NACIONAL DE POLIETILENO PARA EL PERIODO DE 1989 A 1991.

PRODUCTO PEBD	CONSUMO PROMEDIO (TN/MES) 1989	CONSUMO PROMEDIO (TN/MES) 1991	% INCREMENTO Y/O DECREMENTO
PX-20020X	23,000	19,000	C-17.4)
PX-20020P	22,000	19,000	C-13.6)
PX-22004	2,000	1,700	C-15.0)
PX-17070L	2,000	1,500	C-25.0)
PX-21200I	800	800	Estable
PX-18450G	800	800	Estable
Subtotal	50,200 C80%	42,400 C78.5%	C-15.5%
<b>PEAD</b>			
PADMEX 50003	2,500	3,000	C+20%
PADMEX 60003	---	---	--
PADMEX 60120	5,000	4,000	C-20%
PADMEX 65050	4,500	3,700	C-17%
PADMEX 55010	500	900	C+80%
Subtotal	12,500 C20%	11,600 C21.6%	C-7.24)
TOTAL	62,700	54,000	C-14%

Una vez comentado lo anterior, se puede decir que la elección del polietileno PX-18450G se realizó con el fin de buscar una manera de dar una diversificación de aplicaciones a las ya existentes, mediante modificaciones químicas que permitieran elevar el consumo promedio de dicha resina; y a la vez, lograr una nueva competitividad con los nuevos materiales que han tomado auge.

Una segunda justificación para llevar a cabo la elección de este polietileno es que debido a sus propiedades fisicoquímicas MFI= 45g/10 min y densidad de 0.918, y de grado inyección; permite una rápida disolución en disolventes de tipo no polar como xileno o aromina-100, lo cual facilitaba lograr el objetivo de trabajar la reacción en un medio homogéneo (disolución), que como se comentará a continuación, ofrece ciertas ventajas.

#### VIII.7.2 Evaluación del costo de síntesis de un material poliolefinico modificado.

##### VIII.7.2.1 Costo de materia prima.

Una vez expuesto lo relativo a los costos del polietileno, resultaría interesante llevar a cabo una evaluación del gasto necesario para llevar a cabo la modificación por copolimerización "graft" de un kilogramo del copolímero Ac. acrílico-g-PEBD (PX-1845G) con un número ácido de 70-80, lo cual se puede llevar a cabo del siguiente modo:

BASE DE CALCULO = 1.4 Kg. de PEBD modificado.

CANTIDAD (% en peso)	SUSTANCIA	COSTO (por Kg. de material)
8.4 %	PX-18450G	\$ 2,800.00
1.7 %	Ac. acrílico	\$ 7,800.00

(obtenido de Rohm and Haas de México el precio siempre y cuando se compre un barril de 50 l. mínimo).



- Costo del uso de equipo que requiere energía eléctrica (creostato, agitador mecánico, parrilla, bomba de vacío, etc.), para la síntesis de 1 Kg. de producto = 30 Kw.

$$\text{Costo de energía eléctrica} = \$ 217.00 / \text{Kw-H}$$

$$\text{Velocidad de producción} = (0.5 \text{ Kg/H}) (8 \text{ H/día}) = 4 \text{ Kg/día (turno)}$$

$$\text{Costo de energía eléc.} = 30 \text{ Kw} (8 \text{ H/día}) (\$ 217/\text{Kw-H}) \\ \text{por día}$$

$$= \$ 52,080 / \text{día (turno)}$$

$$= \$ 13,020 / \text{Kg}$$

#### VIII.1.2.3 Costo de mano de obra por hora-hombre.

- El cálculo realizado se refiere a un obrero calificado por turno:

$$\begin{array}{r} \text{Sueldo prom. de este tipo de personal} \dots \$ 40,000 / \text{día (turno)} \\ \text{25\% de prestaciones} \dots \$ 10,000 / \text{día} \\ \hline \$ 50,000 / \text{día (turno)} \end{array}$$

$$\frac{\text{Costo de hora-hombre } \$ 50,000 / \text{día}}{\text{tiempo de trabajo (8 H)}} = \$ 6,250.00 / \text{H-hombre}$$

Costo de mano de obra por Kilogramo del producto:

$$\$ 50,000 / \text{día} / (4 \text{ Kg/día}) = \$ 12,500 / \text{Kg}$$

#### VIII.1.2.4 Costo de mantenimiento.

$$\text{Costo por hora trabajada} = \$ 500.00 / \text{H}$$

$$\text{Costo total por día (8 H)} = \$ 4,000 / \text{día}$$

$$\text{Costo por Kg. de producto} = \$ 1,000 / \text{Kg.}$$

VIII.7.2.5 Balance total económico para producción de la poliolefina modificado a nivel experimental.

El balance total de costo es el siguiente:

BASE: 1 Kg. de Polietileno modificado

Costo de materia prima	.....	\$ 2,090.40 / Kg
Costo de energía eléctrica	.....	\$13,020 /Kg
Costo de mano de obra	.....	\$12,500 / Kg
Costo de mantenimiento	.....	\$ 1,000 / Kg

Gasto total .....	\$20,210.4 / Kg
-------------------	-----------------

Se vuelve a mencionar que el gasto total está en función de un reactor con volumen de 4 litros (capacidad de producción de 1 Kg. del material modificado por cada dos horas), con lo cual se habla de una producción a nivel experimental (no industrial).

## IX. APLICACIONES DEL COPOLIMERO " GRAFT " Ac. ACRILICO -g- PEBD (PX - 18450G).

Los copolímeros injertados de polietileno con monómeros acrílicos presentan aplicaciones de interés, dentro de las cuales destacan dos fundamentalmente: adhesivos de tipo de fusión en caliente (hot melt) y como agentes compatibilizadores de mezclas poliméricas.

De la literatura (1), se sabe que BP Performance Polymers Inc. manufactura un material de nombre comercial Polybond, el cual consiste de PEBD con injerto de los monómeros ácido acrílico y anhídrido maleico via extrusión reactiva; y las aplicaciones de dicho compuesto son: adhesivos "hot melt" y como agentes nucleantes.

En la literatura, se encontró una referencia (57), que proponía una formulación de un adhesivo de fusión en caliente, a partir de la cual se diseñó una formulación que diera aplicación al copolímero de mayor número ácido obtenido; dicha formulación presentaba las siguientes características: el copolímero Ac. acrílico-g-PEBD (PX-18450G) y el hule polibuteno actuaban como agentes adherentes; resina wintag (de la Good Year Co.) como agente tactificante; y, tolueno<sup>10</sup> como disolvente y agente homogeneizador. El procedimiento para llevar a cabo el mezclado de las sustancias consistió a grandes rasgos en disolver el copolímero injertado y la resina "wintag" en el disolvente (tolueno) en un rango de temperatura de 25-30°C con agitación de 2500 rpm; una vez disueltas estas sustancias, se procedió a adicionar el polibuteno y una segunda proporción del disolvente con la misma velocidad y calentamiento.

**NOTA 10:** Es conveniente mencionar que solo se utilizó TOLUENO como disolvente en la formulación, y no una mezcla de disolventes (p. ej. hexano-tolueno), debido a que no se contaba con el hexano; esto trajo como consecuencia que al momento de realizar la aplicación del adhesivo tardara hasta dos días en evaporarse dicho disolvente a temperatura ambiente.

Se probaron tres formulaciones con porcentajes en peso diferentes para cada componente, y el intervalo de dichos porcentajes para cada componente fué:

Copolímero injertado	15 - 20 %
Resina "wintag"	20 - 35 %
Hule polibuteno	10 - 20 %
Tolueno	40 %

A estas formulaciones se les evaluó el porcentaje de sólidos totales en la formulación y el porcentaje de sólidos después de aplicar una capa de adhesivo sobre una superficie de prueba (charolas de aluminio). Los resultados y las observaciones hechas para cada formulación se muestran en la tabla 30.

En esta, el porcentaje de sólidos<sup>17</sup> que incluían las tres formulaciones es el mismo; no obstante, el porcentaje de sólidos<sup>18</sup> después de aplicada la película y evaporado el disolvente era mayor, lo cual indicaba que había aún gradientes de concentración.

NOTA 17: Este porcentaje de sólidos obtenido después de aplicada la película es el promedio de tres determinaciones.

NOTA 18: El procedimiento para realizar la determinación del porcentaje de sólidos, consistió en colocar una cantidad (1 a 2 g.) del adhesivo en el fondo de una charola de aluminio perfectamente limpia. Previamente, se pesó la charola con la cantidad de adhesivo y se sometió a calentamiento en un horno provisto de vacío a 20 Kpa y 80°C durante media hora. Evaporado el disolvente del adhesivo se dejó enfriar la charola y nuevamente se volvió a pesar obteniéndose por diferencia de pesos inicial y final la cantidad de sólidos totales de acuerdo a la ecuación 17.

$$\begin{array}{l}
 \text{N de sólidos} \\
 \text{en película de} \\
 \text{adhesivo}
 \end{array}
 \times
 \frac{\text{Peso final}}{\text{Peso inicial}}
 \times 100
 \quad \text{.. ec. 17}$$

TABLA 30.- FORMULACIONES DE ADHESIVOS DE TIPO " HOT MELT " UTILIZANDO COMO AGENTE ADHERENTE EL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD (Num. Ac. \* 70-80).

SUSTANCIAS	F-1 (% EN PESO)	F-2 (% EN PESO)	F-3 (% EN PESO)
Injerto	15	15	20
Resina laci- ficante.	35	30	20
Polibuteno	10	15	20
Tolueno	40	40	40
% de sólidos en la formu- lación.	60	60	60
% de sólidos en capa apli- cada.	98.4	98.3	98.3
OBSERVACIONES	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Buena homogeneidad.</li> <li>- Buen mezclado del PE modificado.</li> <li>- Evaporación lenta del disolvente (2 días).</li> <li>- Regular adhesión.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Buena homogeneidad.</li> <li>- Buen mezclado del PE modificado.</li> <li>- Evaporación lenta del disolvente.</li> <li>- Mayor adhesión.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mala homogeneidad.</li> <li>- Mal mezclado del PE-modificado.</li> <li>- Evaporación lenta del disolvente.</li> <li>- Mala adhesión.</li> </ul>

Las observaciones hechas para cada formulación de la tabla 30. mostraron que la formulación 2 fue la que dio resultados sobresalientes, mientras que la formulación 3 fue la

formulación que mostró los resultados mas bajos, presentando deficiencias en la incorporación de los ingredientes (grupos de PE modificado después de realizar el mezclado), y por consiguiente una mala adherencia.

Los grupos carbonilo de los monómeros injertados en el PEED juegan un papel muy importante en el adhesivo, ya que debido a su polaridad permiten un mejor poder adherente que el que podría presentar el polietileno virgen.

Por otra parte, se procedió a medir algunas propiedades de las formulaciones realizadas pegando dos especímenes de plástico de 12 cm. de largo por 1.5 cm de ancho y 3 mm. de espesor sobre un área de  $3.75 \text{ cm}^2$ , como lo muestra el esquema de la figura 78.

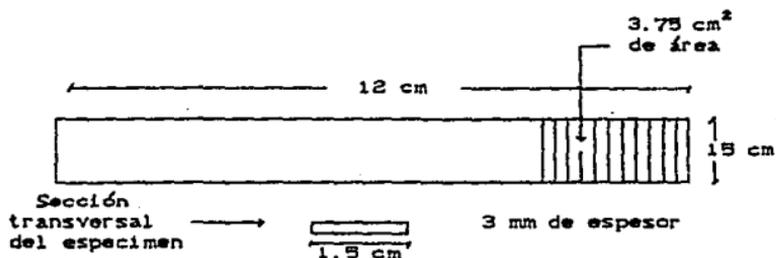


FIG. 78. - ESPECIMENES DE PLASTICO QUE SIRVIERON PARA PROBAR LAS PROPIEDADES MECANICAS QUE OFRECIA EL ADHESIVO PEGADOS SOBRE UN AREA DE  $3.75 \text{ cm}^2$ .

A dichos especímenes pegados se les procedió a medir sus propiedades mecánicas de carga y elongación en el punto de ruptura, mediante el uso de un tensómetro Instron modelo 1000, a partir del cual se iba a poder calcular la fuerza necesaria para llegar a la ruptura (o el despegue en este caso) y el porcentaje de elongación (teniendo separación entre las mordazas de sujeción de las probetas igual a 5 pulgadas, según método ASTM-1002).

A cada par de substratos de plástico (que eran de PEAD) se les aplicó 0.4g. del adhesivo; y los resultados obtenidos fueron:

TABLA 31.- RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS PRUEBAS FISICO-MECANICAS PARA DETERMINAR EL PODER DE ADHERENCIA DE CADA FORMULACION EN ESPECIMENES DE PLASTICO.

FORMULACION	CARGA (Kg)	EXTENSION (mm)	CARGA prom. (Kg)	EXT. prom. (mm)
F-1	21.4	1.0	18.9	0.97
	11.3	0.8		
	22.7	1.1		
F-2	20.6	1.8	31.43	1.82
	40.0	2.4		
	15.3	1.4		
	38.2	2.7		
	36.1	1.0		
29.5	1.6			
F-3	16.3	1.3	18.0	1.16
	20.3	1.0		
	17.4	1.2		

Con la carga promedio obtenida y la elongación, se procedió a hacer el cálculo de la fuerza por unidad de área (no refiriéndose a área de sección transversal de los especímenes, sino de contacto en el adhesivo), necesaria para llegar al punto de despegue de los especímenes y a calcular el porcentaje de elongación; mediante las siguientes fórmulas:

$$\text{Fuerza por unidad de \u00e1rea.} = \frac{\text{carga prom. (Kg)}}{3.75 \text{ cm}^2} \dots \text{ec. 18}$$

$$\% \text{ de elongaci\u00f3n en el punto de ruptura (despegue).} = \frac{\text{elong. prom (mm)}}{\text{sep. entre mordazas (mm)}} \times 100 \dots \text{ec. 19}$$

Los resultados obtenidos para cada formulaci\u00f3n fueron los siguientes<sup>19</sup>:

TABLA 32.- CALCULOS DE FUERZA Y ELONGACION EN EL PUNTO DE RUPTURA (DESPEGUE DE ESPECIMENES).

FORMULACION	FUERZA (Kg/cm <sup>2</sup> )	% DE ELONGACION
F-1	4.9	7.64
F-2	8.38	14.57
F-3	4.80	9.13

Por otro lado, se hicieron pruebas simplemente cualitativas para ver la efectividad del adhesivo de formulaci\u00f3n 2 sobre vidrio-vidrio y vidrio-metal, dando excelentes propiedades adherentes, como lo muestran las fotograf\u00edas de la figura 79.

NOTA 19: Los paras de espec\u00edmenes tuvieron que ser calentados a 60°C despu\u00e9s de haberles aplicado la capa de adhesivo, para que se evaporara el disolvente (tolueno).

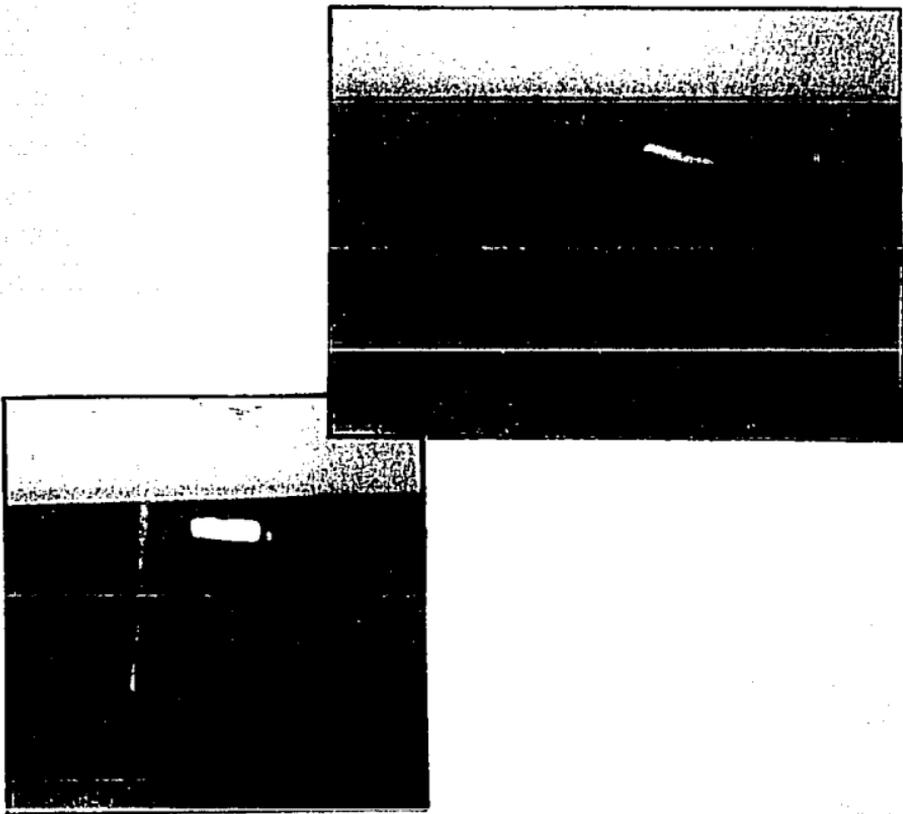


FIG. 79 .- FOTOGRAFIAS DE LAS PRUEBAS REALIZADAS SOBRE SUPERFICIES VIDRIO-VIDRIO Y VIDRIO-METAL, DE LA FORMULACION 2 DEL ADHESIVO " HOT MELT " CREADO.

Como conclusión se puede comentar que los adhesivos preparados pueden encontrar un mejor sustrato si éstos presentan en la superficie una polaridad que permita interactuar con la superficie del plástico adherente.

La segunda aplicación que se le dió al copolímero "graft" Ac. acrílico-g-PEBD (PX-18450G) y la más importante, fué como agente compatibilizador de mezclas poliméricas; y para comprobar la efectividad del polímero preparado se elaboraron mezclas de polietileno de baja densidad (PX-18450G), con nylon-66 y polietileno tereftalato (PET) individualmente.

Para el desarrollo de tales formulaciones se utilizaron concentraciones bajas (0.5, 1.5 y 3 % en peso), del aditivo (copolímero Ac. acrílico-g-PEBD); y se hizo uso de un equipo de mezclado tipo Haake Buckler modelo 40 (redmetro), para determinar las propiedades reológicas de los materiales poliméricos a utilizar y sus mezclas.

Dichas propiedades están relacionadas con el comportamiento mecánico y flujo de los materiales durante un determinado proceso. En este caso, se compararon los diferentes torques mecánicos (esfuerzo que realiza un aparato para llegar a plastificar una sustancia o mezcla de sustancias), el tiempo en conseguir el máximo torque de proceso y la temperatura en las regiones de inicio de fundido y fundido total del material o mezcla de los mismos.

Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las determinaciones de los parámetros anteriormente mencionados fueron las siguientes:

- Uso de un mezclador intensivo de doble husillo (parte del equipo del redómetro), con una tolva de capacidad para 60 cm<sup>3</sup>.
- La velocidad de los husillos se controló a  $80 \pm 5$  rpm.
- El torque máximo y la temperatura en la cámara se fijaron de acuerdo al material o mezcla que iba a ser procesado; por ejemplo, para el PX-18450G virgen se operó una temperatura de 190°C porque a esta temperatura ya se encuentra fundido el material, o para la mezcla PEBD-PET sin aditivo se operó a una temperatura de 280°C, porque ésta es la temperatura a la cual funde el componente que presenta la mayor temperatura de fusión que en este caso es el PET.
- El tiempo de proceso se fijó a 10 minutos, porque se hicieron

pruebas anticipadas, donde se vió que a aproximadamente 4.5 minutos el material o su mezcla; se encontraba ya en estado de fusión, y con un tiempo extra se podría ver si existía degradación o no (por un cambio en las curvas de registro de torque o temperatura).

- Para el cálculo de la cantidad de material que había que alimentar a la cámara de proceso y la temperatura elegida, los siguientes datos son importantes:

1) Densidad del PET ( $\rho_{PET}$ ) = 1.37 g/cc  $T_{fusión} = 280^{\circ}C$

2)  $\rho_{Nylon-66} = 1.14$  g/cc  $T_{fusión} = 265^{\circ}C$

3)  $\rho_{PX-184500} = 0.918$  g/cc  $T_{fusión} = 100-105^{\circ}C$

4)  $\rho_{injerio Ac. acrílico-g-PEBD} = 0.93$  g/cc

Y los cálculos realizados para obtener la cantidad que se iba a utilizar para cada material individual en la obtención de sus reogramas son:

PX-184500

$$\left[ \frac{0.918 \text{ g}}{1 \text{ cc}} \right] \times [ 60 \text{ cc} ] = \boxed{55.1 \text{ g.}}$$

Nylon-66

$$\left[ \frac{1.14 \text{ g}}{1 \text{ cc}} \right] \times [ 60 \text{ cc} ] = \boxed{68.4 \text{ g.}}$$

PET

$$\left[ \frac{1.37 \text{ g}}{1 \text{ cc}} \right] \times [ 60 \text{ cc} ] = \boxed{82.2 \text{ g.}}$$

De forma parecida se hicieron los cálculos para las formulaciones de las mezclas ternarias, manejando porcentajes en peso para cada componente, pero ajustándolos a 60 cc.. Estos porcentajes se mantuvieron constantes para el PEBD y el PET o Nylon-66, pero los porcentajes para éstos dos últimos siempre fueron menores debido a que su costo es más caro que el PEBD; y además, porque otro de los objetivos de las mezclas aparte de ver el comportamiento del agente compatibilizador, era darle mejores propiedades mecánicas y físicas al PEBD.

- Dentro de las formulaciones lo único que se varió fue las concentraciones del aditivo (a 0.0, 0.5, 1.5 y 3 % en peso).

- Previamente a la determinación de las reologías, se llevó a cabo el secado del PET y Nylon-66 para la eliminación de humedad. Para tal efecto, el Nylon-66 se dejó secar a 80°C por 4 horas; y el PET a 120°C por 3 horas.
- Las reologías se llevaron a cabo tres veces para fines de reproducibilidad y comparación, de las cuales se seleccionó una representativa.

Los primeros reogramas obtenidos fueron para el PX-18450G [virgen], a tres temperaturas diferentes, que fueron: 180°C (por arriba de su temperatura de fusión), 265°C (temperatura de fusión del Nylon-66) y 280°C (temperatura de fusión del PET).

Los reogramas se encuentran divididos en tres partes, la primera muestra los datos de título del material trabajado y las condiciones establecidas de RPM y temperatura, escalas de torque mecánico y temperatura, y la fecha cuando se realizó el trabajo; la segunda parte, muestra un gráfico de temperatura en la región de la cámara de alimentación contra tiempo de residencia del material en la misma (en esta parte se puede saber la temperatura necesaria para llegar a procesar el material); y, la tercera parte, da la curva de torque mecánico contra tiempo de residencia, a partir de la cual se puede saber el tiempo en el que el aparato hizo el mayor esfuerzo para poder llegar a procesar (en este caso mezclar) el material.

**TABLA 33.- DATOS CONDENSADOS DE LOS REOGRAMAS PARA EL PX-18450G A TRES TEMPERATURAS ESTABLECIDAS.**

TEMPERATURA (°C)	TORQUE MAXIMO (METRO-GRAMO)	TEMP. DE INICIO DE FUNDIDO (°C)	TEMP. DE FUNDIDO TOTAL (°C)	TIEMPO DE TORQUE MAX. (min.)
180	1033.3	133.8	183.8	1.2
265	500.0	187.5	277.5	1.3
280	437.5	192.5	287.5	1.4

Los datos condensados obtenidos para el PEBD a las tres temperaturas marcadas se muestran en la tabla 33. estos datos se obtuvieron de los reogramas mostrados en las figuras 80 a 82.

De los datos de la tabla 33 se obtuvieron dos observaciones importantes:

- 1) A medida que la temperatura se incrementó, el aparato realizó un menor trabajo para plastificar el material.
- 2) A medida que la temperatura aumentó, la temperatura de inicio de fundido y el tiempo en alcanzar el torque máximo aumentaron, esto es muy probable debido a que el material experimentó degradación.

Por otra parte, también se realizaron las reologías del PET virgen y del Nylon-66, individualmente.

Los datos condensados de los reogramas se muestran en la tabla 34. y sus reogramas obtenidos se muestran en las figuras 83 a 84.

TABLE 34.- DATOS CONDENSADOS DE LAS REOLOGIAS CORRIDAS PARA EL PET Y NYLON-66 (VIRGENES) A SUS RESPECTIVAS TEMPERATURAS DE FUSION.

SUST.	TEMP. FIJADA (°C)	TORQUE MAXIMO (METRO-GRAMO)	TEMP. DE INICIO DE FUNDIDO (°C)	TEMP. DE FUNDIDO TOTAL (°C)	TIEMPO DE TORQUE MAX. (min.)
Nylon 66	265	3743.3	227.5	275.0	2.9
PET	280	4320.0	244.8	285.6	2.2

Analizando los datos de la tabla 34. se observa que el PET, supera en estas propiedades a excepción del tiempo de torque máximo al Nylon-66, esto hace suponer que los torques obtenidos en las mezclas ternarias con PET también superarían a los obtenidos en las mezclas ternarias con Nylon-66.

HAAKE BUCHLER SYSTEM 40 DATA SHEET

FIG. 10 .- REOGRAMA DEL PEBD VIRGEN A 180°C.

TITLE: RECOCION DEL PE-18450 A 80 RPM Y 180°C

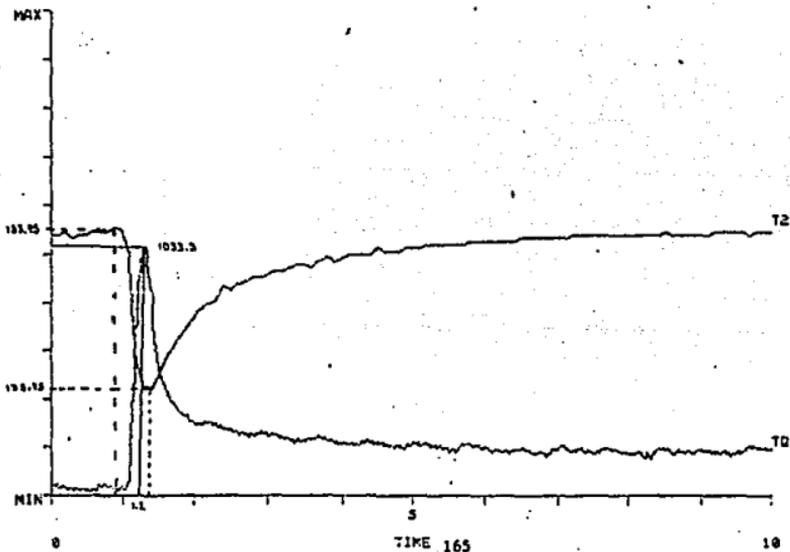
DATE: SEP 11 1991

FILE NAME: P21204

1457:17

TQ: 0-2000 [mp]

T2: 100-250 [deg-C]



HAAKE BUCHLER SYSTEM 40 DATA SHEET

FIG. 81 -- REOGRAMA DEL PEBD VIRGEN A 205°C.

TITLE: REOLOGIA DEL PE-18450 A 265°C

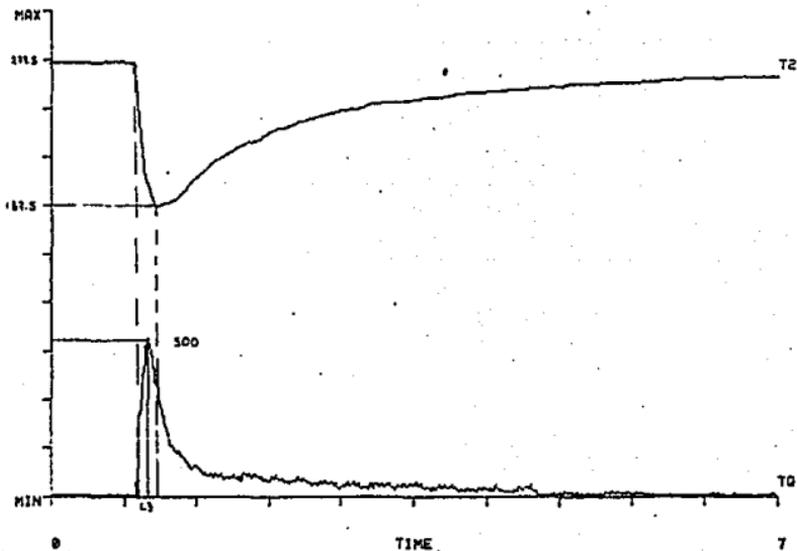
DATE: OCT 2 1981

FILE NAME: G001

1127:21

T0: 0-1500 [mg]

T2: 0-300 [deg-C]



HAAKE BUCHLER SYSTEM 40 DATA SHEET

FIG. 81. - REOGRAMA DEL PEBD VIRGEN A 280°C.

TITLE: REOLOGIA DEL PE-18450 A 280°C

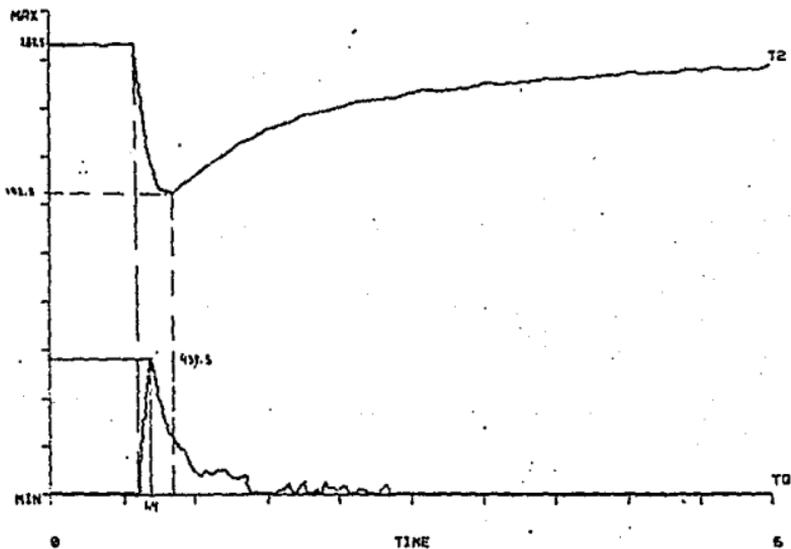
DATE: OCT 2 1991

FILE NAME: G002

1246:22

T0: 0-1500 [mg]

T2: 0-300 [deg-C]



HAAKE BUCHLER SYSTEM 40 DATA SHEET

FIG. 83 .- REOGRAMA DEL NYLON-66 VIRGEN A 285°C.

TITLE: REOLOGIA DEL NYLON-66

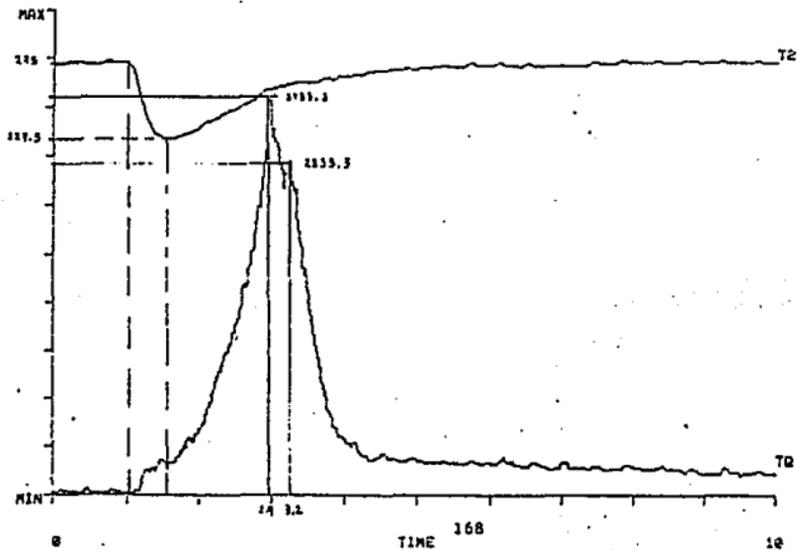
DATE: SEP 24 1991

FILE NAME: N0003

1504157

TQ: 2-4000 [mg]

T2: 2-300 [deg-C]



HAASKE DSC/TA SYSTEM 400 DATA SHEET

FIG. 84.- REOGRAMA DEL PET VIRGEN A 200°C.

TITLE: REOLOGIA DEL PET

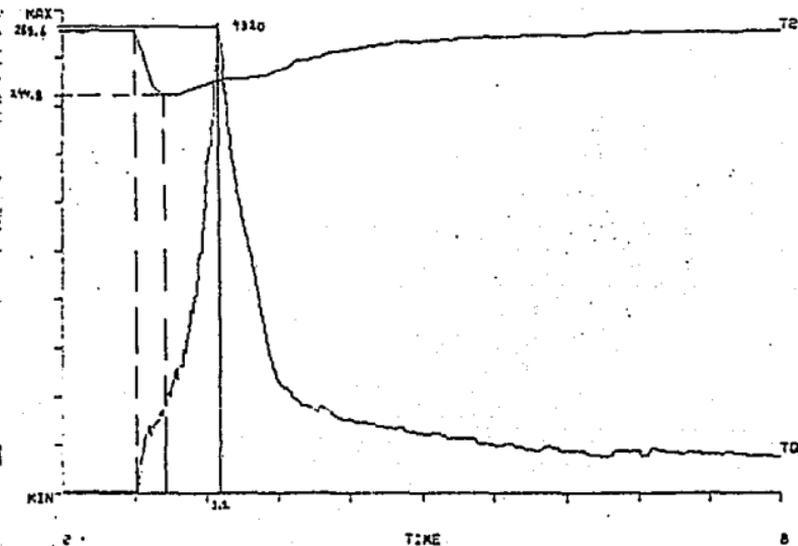
DATE: SEP 24 1991

FILE NAME: P234

1730:17

T0: 0-4500 Imp

T2: 0-300 (dwg-C)



Las tablas de formulaciones para las mezclas PEBD-aditivo-PET y PEBD-aditivo-Nylon-66 se muestran en las tablas 35 y 36, respectivamente.

TABLA 35. - FORMULACIONES DE LA MEZCLA PEBD-Aditivo-PET.

FORMULACION	% W/W PX-18450G	% W/W Aditivo	% W/W PET	PX-18450G (g)	Ad. (g)	PET (g)
0	77	0.0	20	45.4	0.0	11.8
1	77	0.5	20	45.4	0.3	11.8
2	77	1.5	20	45.4	0.9	11.8
3	77	3.0	20	45.4	1.8	11.8

TABLA 36. - FORMULACIONES DE LA MEZCLA PEBD-Aditivo-NYLON-66.

FORMULACION	% W/W PX-18450G	% W/W Aditivo	% W/W Nylon	PX-18450G (g)	Ad. (g)	Nylon (g)
0	77	0.0	20	44.2	0.0	11.4
1	77	0.5	20	44.2	0.3	11.4
2	77	1.5	20	44.2	0.9	11.4
3	77	3.0	20	44.2	1.8	11.4

Los estudios reológicos para las mezclas ternarias se complementaron con una técnica de innovación como lo es la microscopía electrónica de barrido, la cual nos permite visualizar las mezclas a nivel "micro", con el fin de ver el grado de mezclado y compatibilización de las macromoléculas. Esto es, mientras más grande sea el porcentaje de las partículas con un tamaño menor (en micras), mejor es el mezclado de los componentes.

Los datos condensados de los reogramas para las mezclas PEBD-aditivo-PET y PEBD-aditivo-Nylon-66, se muestran en las tablas 37 y 38, respectivamente; y sus reogramas se muestran en las figuras 85 a 92.

TABLA 37.- DATOS CONDENSADOS DE LOS REOGRAMAS DE LAS MEZCLAS PEBD-aditivo-PET A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ADITIVO Y A TEMPERATURA DE 280°C.

% DE ADITIVO	TORQUE MAXIMO (METRO-GRAMO)	TEMP. DE INICIO DE FUNDIDO (°C)	TEMP. DE FUNDIDO TOTAL (°C)	TIEMPO DE TORQUE MAX. (min.)
0.0	496.0	169.4	280.6	1.2
0.5	483.9	181.5	283.1	1.5
1.5	411.3	215.3	273.4	1.4
3.0	544.4	174.2	271.0	1.6

TABLA 38.- DATOS CONDENSADOS DE LOS REOGRAMAS DE LAS MEZCLAS PEBD-aditivo-NYLON 66 A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ADITIVO Y A TEMPERATURA DE 265°C.

% DE ADITIVO	TORQUE MAXIMO (METRO-GRAMO)	TEMP. DE INICIO DE FUNDIDO (°C)	TEMP. DE FUNDIDO TOTAL (°C)	TIEMPO DE TORQUE MAX. (min.)
0.0	525.0	101.5	239.5	1.6
0.5	450.0	180.0	270.0	1.2
1.5	495.0	176.5	280.5	1.5
3.0	500.0	169.4	266.1	1.3

Para hacer el análisis de toda la información que se tiene para estas mezclas, es conveniente ver las microfografías mostradas en las figuras 93 a 96 que son para la mezcla PEBD-aditivo-PET, y las figuras 97 a 101 que son para la mezcla PEBD-aditivo-Nylon-66; asimismo, la tabla 39 donde se condensan los datos que muestran los intervalos de tamaño de partícula y los porcentajes de las moléculas que caen en ese intervalo para ambas mezclas.

TABLA 39. - DATOS CONDENSADOS DEL ESTUDIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

1	Porcentaje de aditivo en mezcla PEBD-adit. -PET			
	0%	0.5%	1.5%	3.0%
INTERVALO DE TAMAÑO DE PARTICULA. (MICRAS)	%	%	%	%
0.1 - 5.0	93.3	94.4	95.3	97.7
5.1 - 10.0	13.9	5.6	3.7	12.3
10.1 - 15.0	0.9	--	--	--
15.1 - 20.0	0.9	--	--	--
20.1 - 25.0	--	--	--	--
25.1 - 30.0	0.9	--	--	--
30.1 - 35.0	--	--	--	--
35.1 - 40.0	--	--	--	--
40.1 - 45.0	--	--	--	--
45.1 - 50.0	--	--	--	--
50.1 - 55.0	--	--	--	--

2	Porcentaje de aditivo en mezcla PEBD-adit. - PET <sup>nylon</sup>			
	0%	0.5%	1.5%	3.0%
INTERVALO DE TAMAÑO DE PARTICULA. (MICRAS)	%	%	%	%
0.1 - 5.0	47.0	35.9	49.6	66.7
5.1 - 10.0	41.2	39.7	37.8	20.0
10.1 - 15.0	--	19.2	7.6	7.4
15.1 - 20.0	5.9	1.3	3.4	3.0
20.1 - 25.0	--	1.3	0.8	2.2
25.1 - 30.0	--	1.3	--	0.7
30.1 - 35.0	--	--	--	--
35.1 - 40.0	--	--	--	--
40.1 - 45.0	--	--	0.6	--
45.1 - 50.0	--	--	--	--
50.1 - 55.0	5.9	1.3	--	--

HARKE BUCHLER SYSTEM 40 DATA SHEET

FIG. 85 . - REOGRAMA DE LA MEZCLA PBD-PET VIRGEN A 280°C.

TITLE: REOLOGIA DE MEZCLA PE-AD-PET

DATE: SEP 25 1991

FILE NAME: M001

1029:15

TG: 0-1500 [mg]

T2: 0-300 [deg-C]

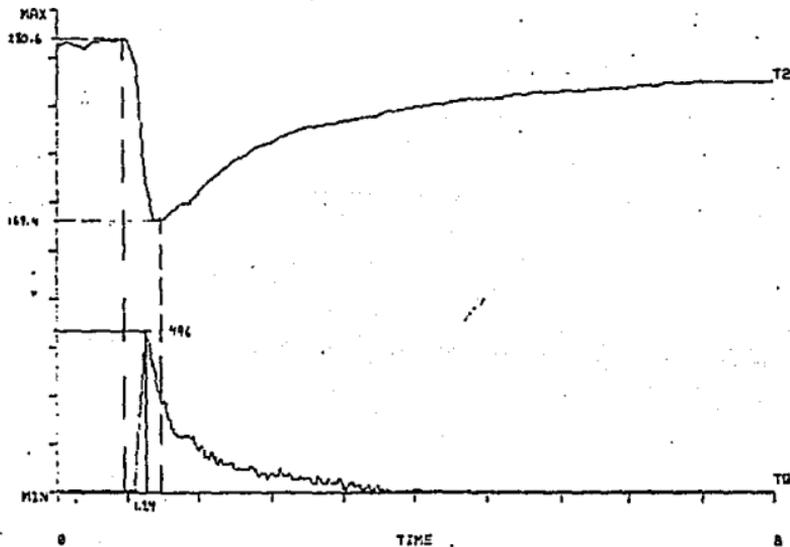


FIG. 86 -- REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-PET CON 0.5% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) A 280°C.

TITLE: REOLOGIA DE MEZCLA PE-AD-PET

DATE: SEP 25 1991

FILE NAME: M004

1511:32

T0: 0-1500 [deg]

T2: 0-300 [deg-C]

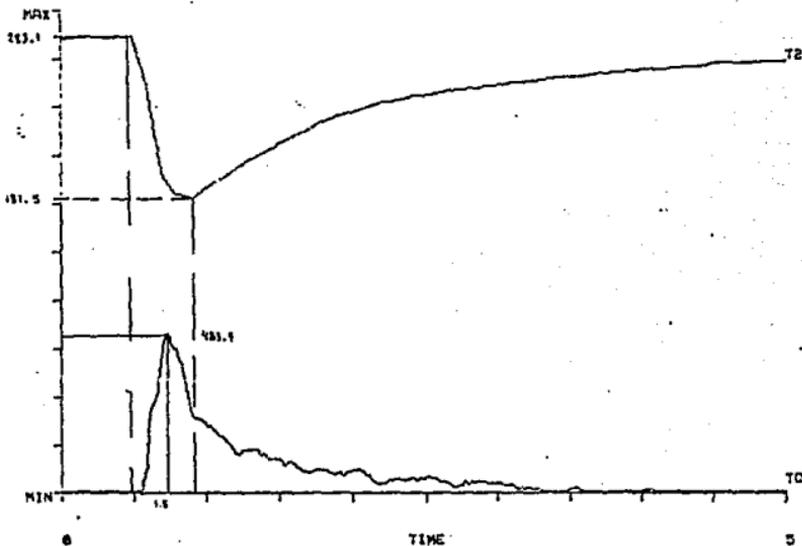


FIG. 84 .- REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-PET CON 1.5% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) A 280°C.

TITLE: REOLOGIA DE MEZCLA PE-AD-PET

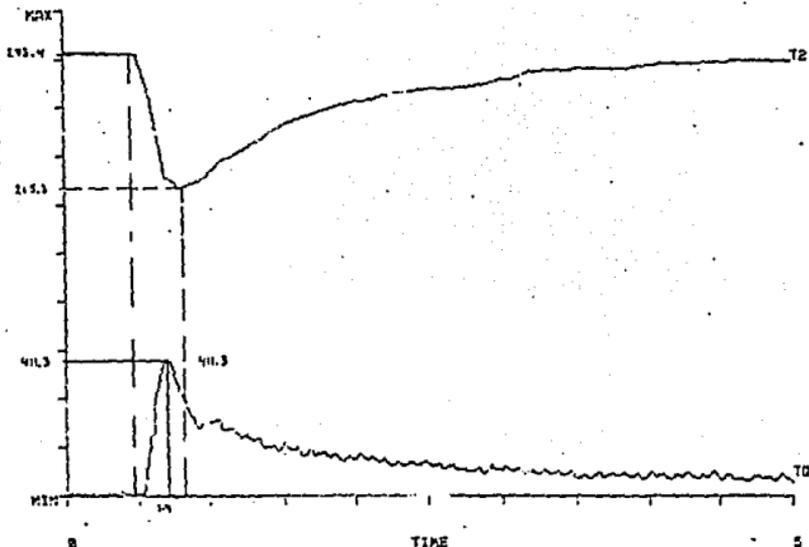
DATE: SEP 26 1991

FILE NAME: R003

1017:00

T0: 0-1500 (kg)

T2: 0-300 (kg)



TITLE: REOLOGIA DE MEZCLA PE-AD-PET

DATE: SEP 20 1981

FILE NAME: M007

0315.00

TQ: 0-1500 [mg]

T2: 0-300 [deg-C]

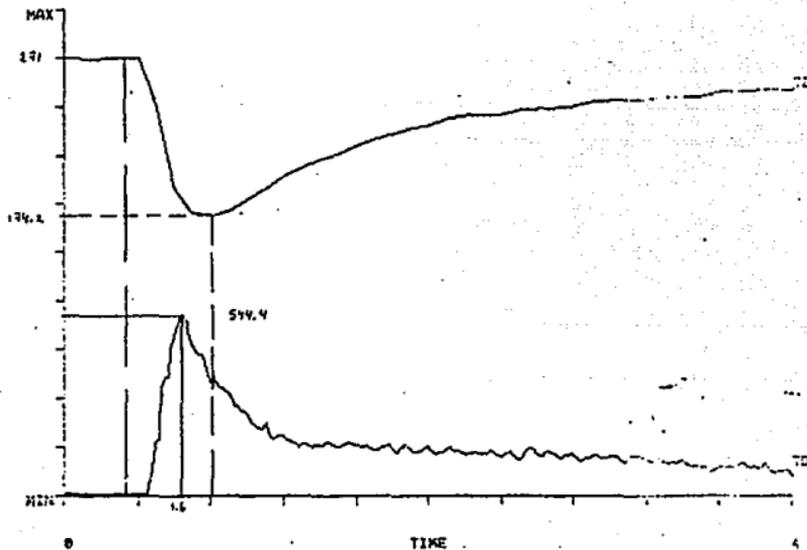


FIG. 88 .- REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-PET CON 3.0% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO AC. ACRILICO-g-PEBD) A 280°C.

FIG. 81 .- REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 VIRGEN A 205°C.

TITLE: REOLOGIA DE MEZCLA PE-AD-NY (VIRGEN)

DATE: SEP 27 1991

FILE NAME: N001

1014:10

T0: 0-1500 [mg]

T2: 0-300 [deg-C]

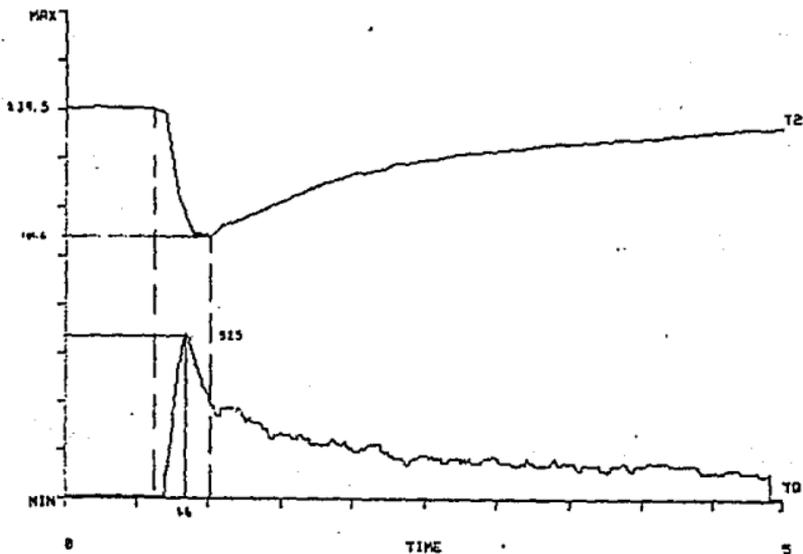


FIG. 90.- REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 CON 0.5% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) A 205°C.

TITLE: REOLOGIA DE MEZCLA PE-AD-NY

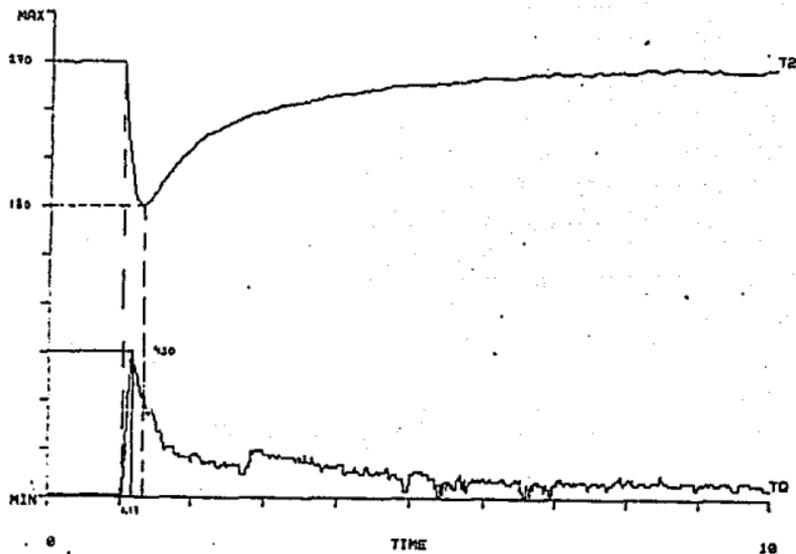
DATE: SEP 30 1991

FILE NAME: N005

1300:57

TQ: 0-1500 [mg]

T2: 0-300 [deg-C]



HAAKE BUCHLER SYSTEM 40 DATA SHEET

TITLE: REOLOGIA DE MEZCLA PE-AD-NY

DATE: SEP 27 1991

FILE NAME: N903

0405129

T0: 0-1500 (mg)

T2: 0-300 (deg-C)

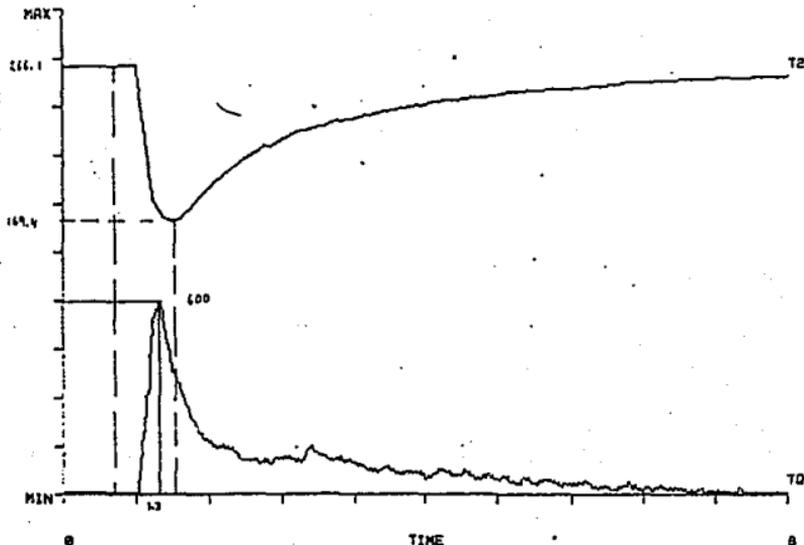


FIG. 42 .- REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 CON 3.0% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) A 265°C.

HAAKE SUCHLER SYSTEM 40 DATA SHEET

TITLE: REOLOGIA DE MEZCLA PE-AD-NY

DATE: SEP 27 1991

FILE NAME: A002

1423:33

T0: 0-1500 [mp]

T2: 0-300 [deg-C]

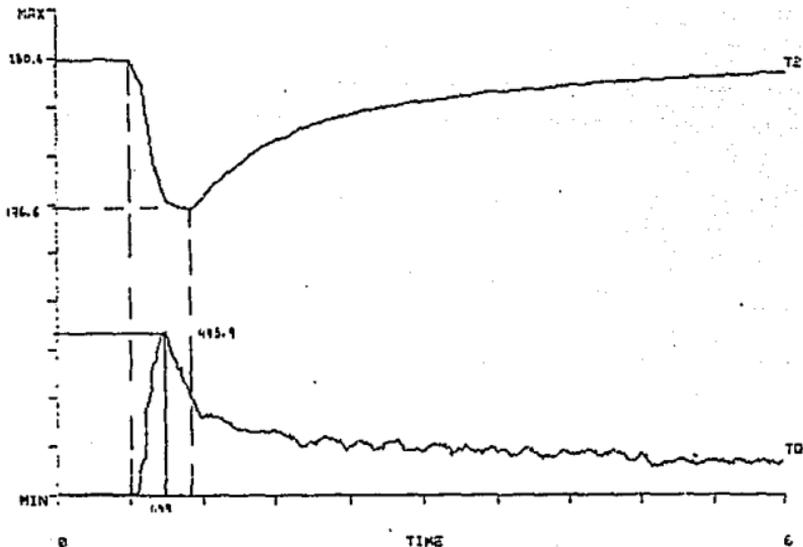
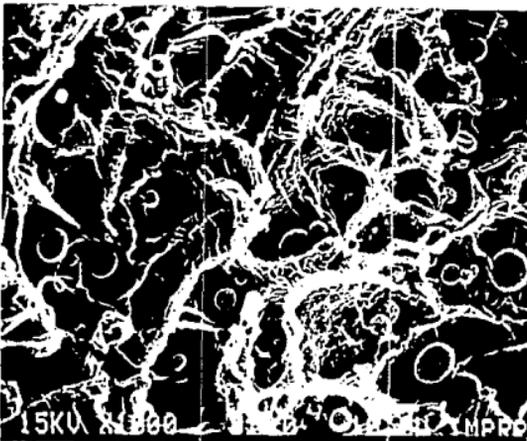
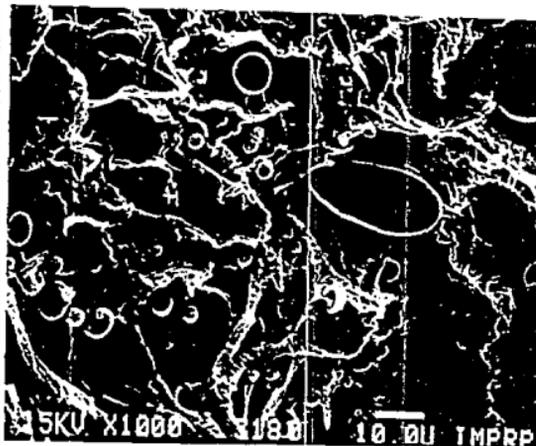
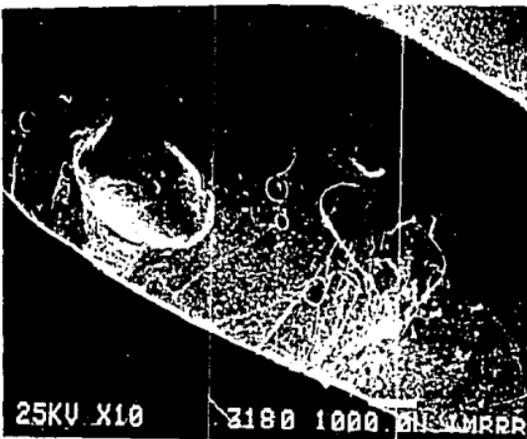


FIG. 41 -- REOGRAMA DE LA MEZCLA PEED-NYLON 06 CON 1.6% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEED) A 200°C.

FIG. 93 . - MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-PET VIRGEN CON 1000 X DE AMPLIFICACION.



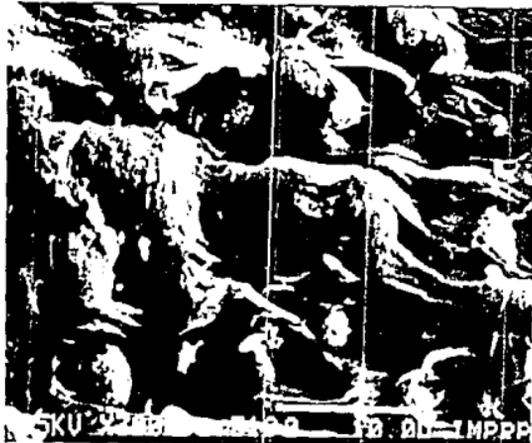
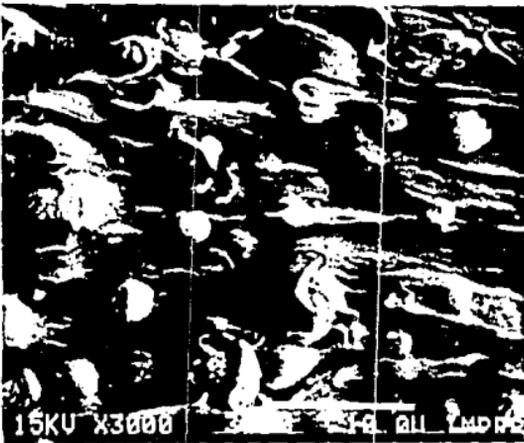


FIG. 94. - MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-PET CON 0,5% EN PESO DEL  
ADITIVO COPOLIMERO AC- ACRILICO-g-PEBD Y 3000 X DE  
AMPLIFICACION.

M-320 POLIMERO PEPET/005  
AMPLIFICACION: 3000X

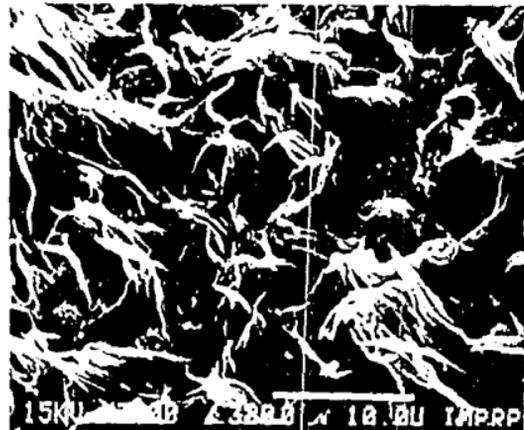
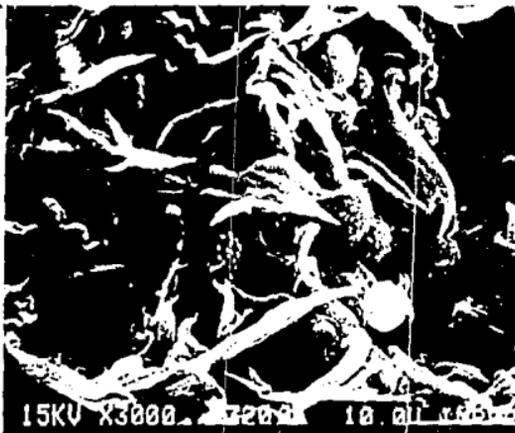


FIG. 95 . - MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEED-PET CON 1.5% EN PESO DEL  
ADITIVO COPOLIMERO AC. ACRILICO-g-PEED) Y 3000 X DE  
AMPLIFICACION.

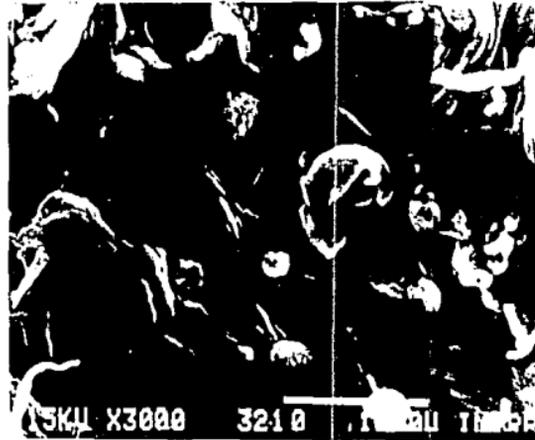
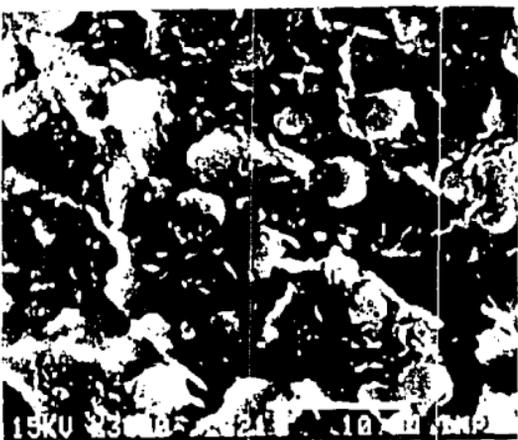
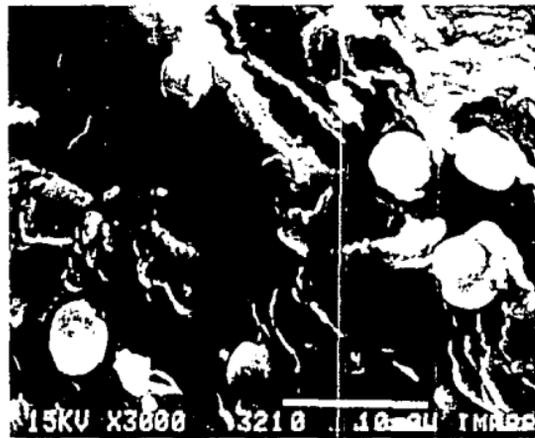
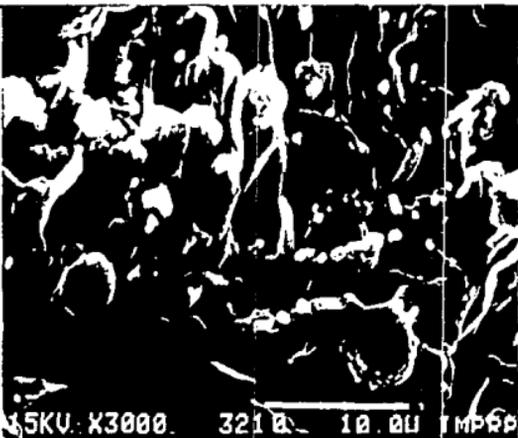


FIG. 96 - MICROGRAFIAS DE LA HEZCLA PEBD-PET CON 3.0% EN PESO DEL  
ADITIVO (COPOLIMERO AC. ACRILICO-g-PBD) Y 3000 X DE  
AMPLIFICACION.

FIG. 94 . - MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 VIRGEN CON  
1000 X DE AMPLIFICACION.

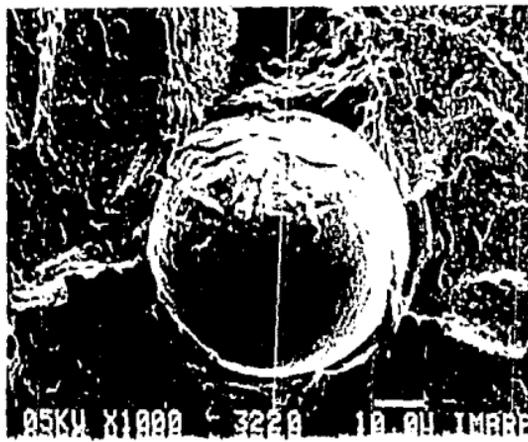
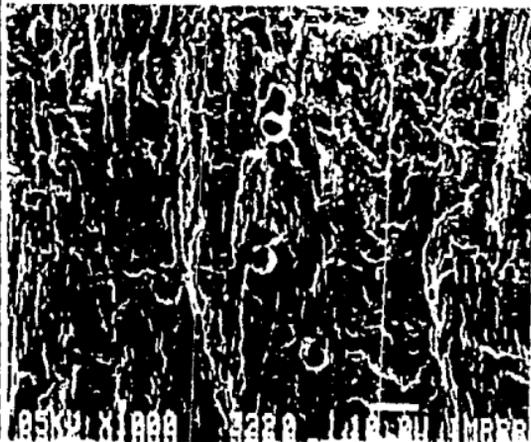
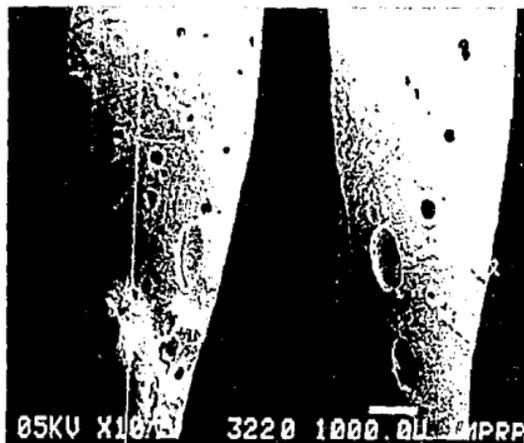
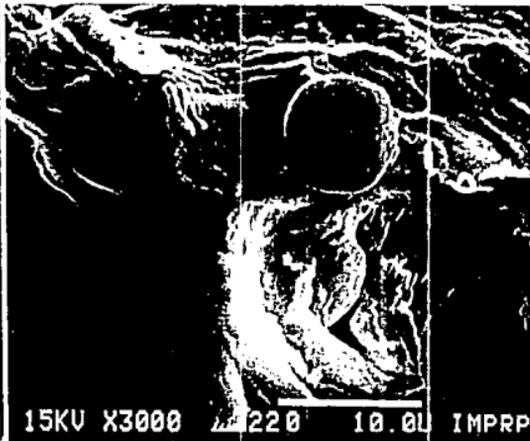
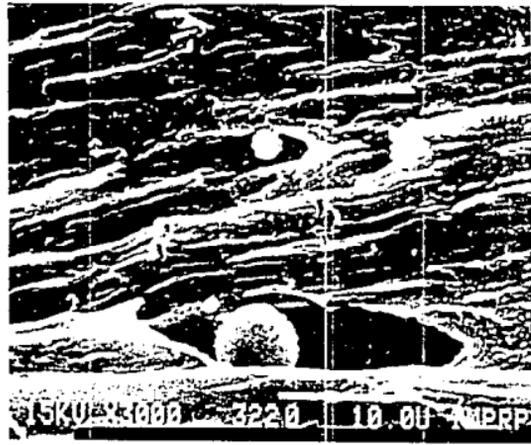
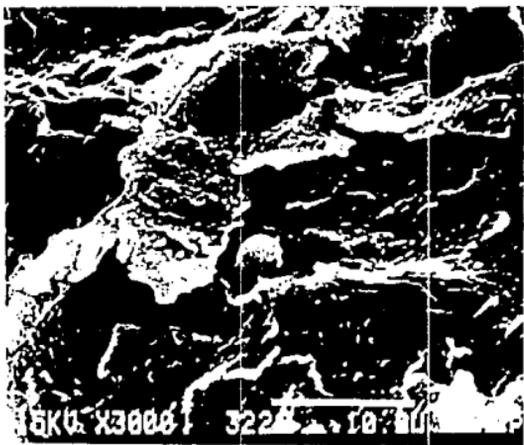


FIG. 98 - MICROGRAFIAS DE LA HEZCLA PERD-NYLON 66 VIRGEN CON  
3000 X DE AMPLIFICACION.



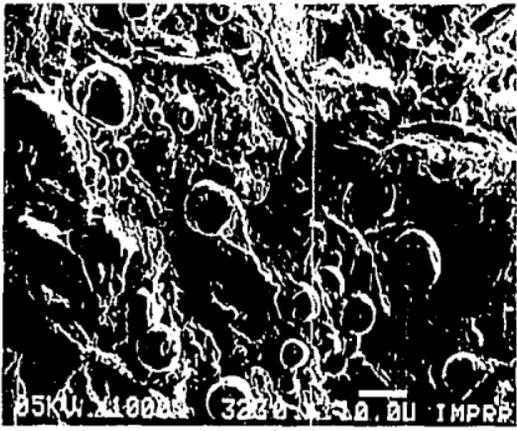
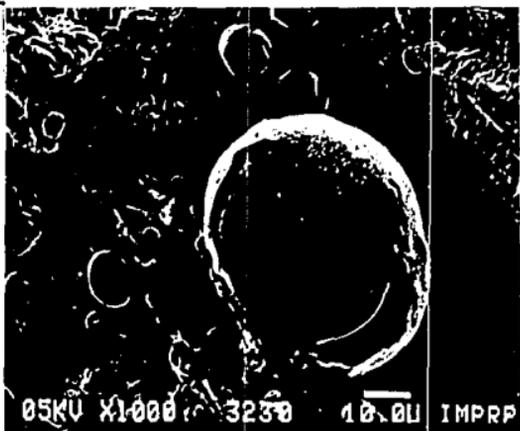
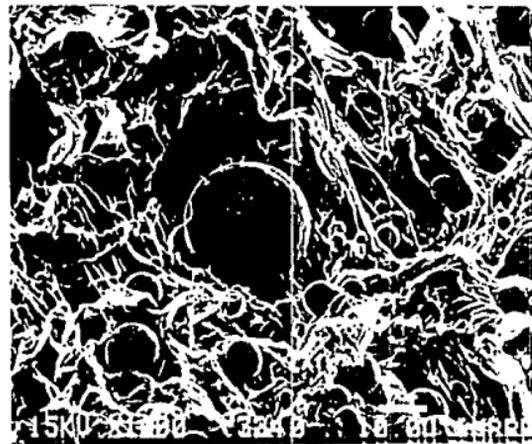
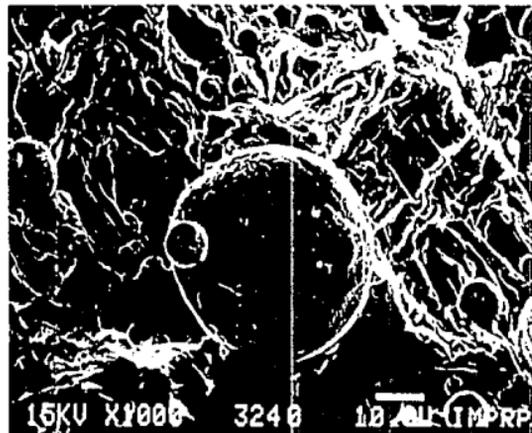
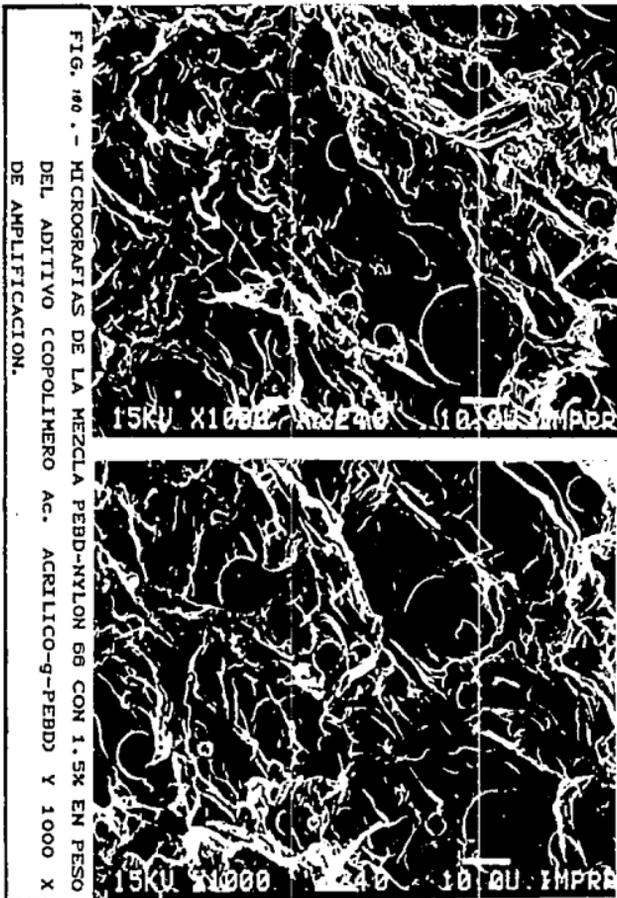


FIG. 99. - MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 CON 0.5% EN PESO DEL ADITIVO COPOLIMERO AC. ACRILICO-g-PEBD Y 1000 X DE AMPLIFICACION.



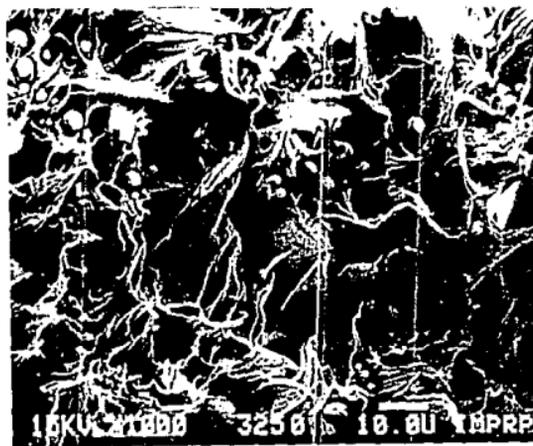


FIG. 101. - MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 CON 3.0% EN PESO DEL ADITIVO COPOLIMERO AC. ACRILICO-g-PEBD Y 1000 X DE AMPLIFICACION.

En los datos de la tabla 27, vemos que sucede un comportamiento variable en cuanto a torques, ya que a medida que se incrementó la concentración de aditivo, el torque empezó a disminuir; sin embargo, cuando la concentración de aditivo fué del 3%, el torque rebasó al de las otras mezclas e incluso al torque presentado por el PEBD a 280°C (tabla 27), muy posiblemente debido a que se logró una compatibilización física bastante buena, en donde los grupos ésteres del aditivo y del PET interactúan debido a su polaridad. No obstante, dicha polaridad no fué un factor eficaz para lograr una buena homogeneidad en la mezcla, ya que su porcentaje de partículas que consiguieron caer en el intervalo de menor tamaño es más bajo que el conseguido utilizando 1.5% del aditivo.

Sin embargo, aunque no se logró una buena homogeneidad en la mezcla con 3% de aditivo, algunos efectos que originó la compatibilización por polaridad fueron: la temperatura de inicio de fundido aunque fué menor que las mezclas con 0.5 y 1.5% de aditivo, fué mayor que la de la mezcla virgen. Por otro lado, su resistencia se muestra también mejorada al presentar su máximo torque a 1.0 minutos por arriba que las demás mezclas e incluso que el PEBD virgen (no siendo así para el PET virgen).

Con respecto a las micrografías, las figuras 24 y 25, muestran que a concentraciones respectivas de 0.5% y 1.5% del aditivo, se presentan capas cerradas entre las partículas; en consecuencia, el porcentaje de partículas es mayor (comparado con las otras dos concentraciones), y cae en el menor intervalo de tamaño para dichas muestras.

Sin embargo, a 1.5% de aditivo en la mezcla, se obtuvo un descenso en el torque (menor que el PEBD virgen<sup>20</sup>), lo cual se puede interpretar como el hecho de que se requirió menor trabajo para lograr la compatibilización de los componentes de la mezcla con una buena homogeneidad.

NOTA 20. - Siempre que se hable del PEBD virgen, se estará refiriendo a los datos de la tabla 28 para el estudio reblógico hecho a 280°C.

En lo que corresponde a la mezcla sin aditivo, ésta presenta un torque mayor al del PEBD virgen, como consecuencia de haberlo mezclado con un material como el PET que presenta propiedades mucho mejores que la poliolefina. Sin embargo, su micrografía (ver fig. 93), muestra un mal mezclado (con muchos huecos), y además, aunque su porcentaje de partículas que cae en el menor intervalo de tamaño es alto, no nos dice otra cosa mas que se esta cumpliendo lo marcado en la figura 9, donde ya se sabía que sí era factible mezclar el PEBD con el PET, aunque como se pueda ver, esta tabla nos indica de acuerdo al número 4, que se mezclaban excelentemente, pero no nos decía nada sobre en que proporciones.

De las observaciones comentadas, se puede concluir que la mezcla de PEBD con PET y 1.5% en peso de aditivo supera las propiedades mecánicas y físicas de la poliolefina virgen a 280°C; asimismo, esta mezcla supera las propiedades fisicoquímicas (grado de compatibilidad), de las otras mezclas que tienen diferentes proporciones del aditivo (0.0, 0.5 y 3.0 % en peso).

Por otro lado, para el análisis de los resultados obtenidos para la mezcla PEBD-aditivo-Nylon 66, es conveniente recordar que el esquema de la figura 9 nos decía que el mezclado de Nylon-66 con PEBD daba como resultado una excelente mezcla (pero nuevamente no se nos indicaba en que proporciones). No obstante, si observamos los resultados de la tabla 38, veremos que el torque de la mezcla virgen, supera por 25 unidades al torque del PEBD virgen<sup>21</sup> (tabla 39), lo cual denota una mejora en sus propiedades mecánicas, como consecuencia de haberse mezclado con un material de mejores propiedades mecánicas como lo es el Nylon-66.

Por su parte, si observamos las micrografías para la mezcla virgen (figuras 97 y 98), nos daremos cuenta que hay regiones perfectamente cerradas que indican un buen mezclado de los componentes (alta compatibilidad sin necesidad de aditivo).

NOTA 21.- En esta mezcla de PEBD-Nylon 66, cuando se hable del PEBD virgen, se estará refiriendo a los datos de la tabla (39) a 280°C.

En lo que respecta al estudio de distribuciones de tamaño de partícula (tabla 39), veremos que para la mezcla PEBD-Nylon 66 virgen, la distribución de sus partículas está repartida en dos grandes grupos, siendo prioritario el de menor tamaño de partícula (47.0% para el intervalo de 0.1 a 5.0 micrones y 41.2% para el intervalos de 5.1 a 10.0 micrones).

En las mezclas con 0.5% y 1.5% de aditivo, del PEBD-Nylon 66, de la tabla 38, se observa que sus torques son mas bajos que la resina de PEBD virgen (tabla 33); el estudio de microscopía permite ver en las micrografías (figuras 99 y 100) una gran dispersión con huecos abundantes; además, la distribución de tamaños no es uniforme, sino que ya se registran intervalos con distintas distribuciones, que incluso para la mezcla con 0.5% de aditivo alcanzan el mayor intervalo de tamaño de partícula. De estas observaciones se puede decir que en esta proporción (0.5 % en peso), el aditivo no funciona como agente compatibilizador, por no presentar homogeneidad en el tamaño de partícula, mal mezclado y propiedades mecánicas bajas en dicha mezcla.

Finalmente, la mezcla que contiene 1.5% del aditivo muestra (tabla 38), un torque superior al de las otras mezclas e incluso al del PEBD virgen (tabla 33), denotando una mejoría en sus propiedades mecánicas; por otro lado, su temperatura de inicio de fusión es mayor al de la mezcla virgen, denotando una mejoría en las propiedades físicas, aunque ésta es menor que las de las otras mezclas e incluso que el PEBD (tabla 33). Asimismo, su tiempo de torque máximo es el mismo que presentó el PEBD; de lo cual se puede decir que el aparato hizo el esfuerzo en el mismo tiempo pero con diferente intensidad (ya que su torque fué mayor).

Del estudio realizado por microscopía electrónica, se puede ver primeramente en las micrografías mostradas en la figura 101, que las capas se encuentran mas cerradas y el mayor porcentaje de distribución de tamaño de partículas se encuentra en el intervalo de menor tamaño, superando incluso a los de las otras mezclas (tabla 39).

De estos últimos resultados se puede decir que la mejor mezcla entre el PEBD y el Nylon-66 es con la adición del 3% en peso de aditivo, ya que se presenta el menor intervalo de tamaño de partícula con un alto porcentaje; y además, se observó una mejoría notable tanto en sus propiedades físicas como mecánicas.

En las micrográficas no se alcanza a apreciar un cerrado de capas tan eficaz para la mezcla de PEBD-nylon 66 con 3.0% de aditivo como el que muestra la mezcla virgen; sin embargo, la distribución del tamaño de partícula hace suponer que el mezclado es más homogéneo en la mezcla que contiene aditivo y por consiguiente mejor.

De la discusión de las observaciones hechas, se puede decir que el aditivo Ac. acrílico-g-PEBD fué eficaz como agente compatibilizador cuando se mezcló al 3% en peso en la mezcla de PEBD-Nylon-66; y 1.5% en peso en la de PEBD-PET.

Para visualizar de forma global los comentarios hechos anteriormente, la figura 102 muestra dos histogramas para cada una de las mezclas ternarias individualmente (PEBD-PET y PEBD-Nylon 66); Dichos histogramas nos dan una doble información que es: 1) el torque máximo obtenido para cada mezcla individual (con o sin aditivo); y, 2) el porcentaje de las partículas que cayeron en el menor intervalo de tamaño de las mismas.

Analizando primero el histograma para la mezcla PEBD-PET (figura 102), éste permite ver que las mezclas con 0.5 y 1.5 % (en peso) de aditivo alcanzaron los mayores porcentajes de partículas que cayeron en el menor intervalo de tamaño; sin embargo, la mezcla que presentó un mayor torque mecánico fué la mezcla que contenía 3% en peso de aditivo, aunque su porcentaje de partículas fué menor con respecto a las mezclas con 0.5 y 1.5 % del aditivo; de este modo, el porcentaje de partículas muestra un comportamiento gaussiano, en el que la concentración de 1.5% del aditivo logra la mejor homogeneidad de la mezcla con un menor gasto de energía (bajo torque mecánico).

Por otro lado, el histograma para la mezcla ternaria PEBD-aditivo-Nylon 66 muestra que la mezcla que contenía 3% en

A = Torque mecánico (m - g).

B = % Tamaño de partícula (0.1 - 5 m).

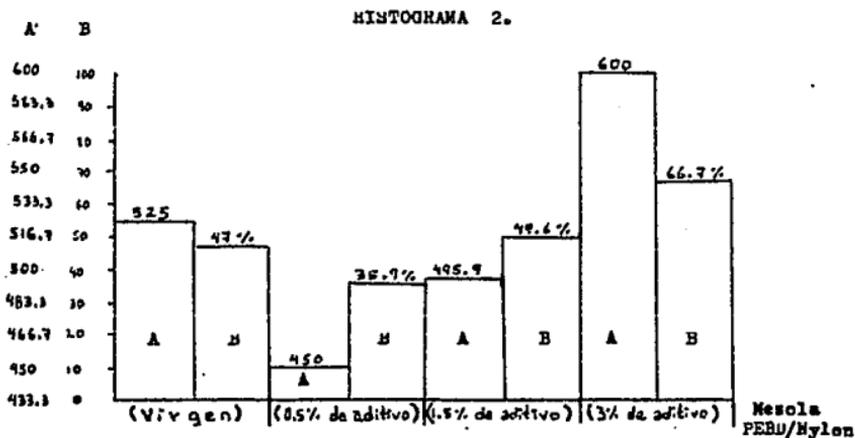
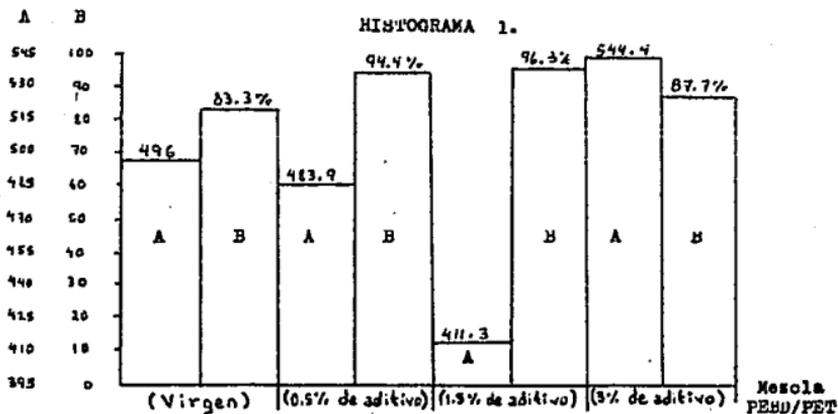


FIG. 102.- HISTOGRAMA (1): MEZCLA PEBD-ADITIVO-PET; HISTOGRAMA (2) : MEZCLA PEBD-ADITIVO-NYLON 66.

peso de aditivo presentó el mayor torque mecánico y el mayor porcentaje de las partículas que cayeron en el menor intervalo de tamaño.

El histograma No. 2 de la figura 102 para esta mezcla muestra un comportamiento diferente al de la mezcla PEBD-PET, ya que a diferencia de un comportamiento gaussiano en el porcentaje de partículas que caen en el menor intervalo de tamaño, se presenta un comportamiento de incremento de tal porcentaje a medida que se fué aumentando la concentración del aditivo en la mezcla e igualmente para su torque se presentó el mismo incremento, solo que con aumentos más drásticos.

Lo anterior nos permite suponer que en esta mezcla (PEBD-Nylon 66), además de fuerzas polares, existe una compatibilidad que incluso puede ser química, como lo muestra la figura 103; de ahí que se presenten buenos resultados en sus propiedades fisicoquímicas.

De la información anterior se puede concluir que la mezcla con 3% de aditivo (en peso), fué la más homogénea y la que presentó las mejores propiedades fisicoquímicas, lo cual demuestra también que nuevamente el aditivo funciona como agente de compatibilización.

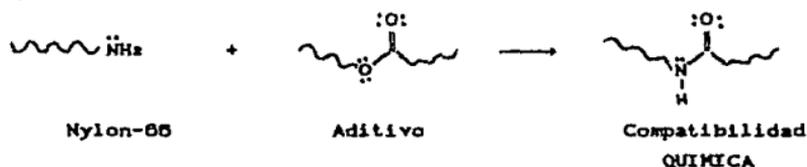


FIG. 103.- POSIBLE REACCION QUE PERMITE COMPATIBILIZACION QUÍMICA EN LA MEZCLA PEBD-NYLON 66.

peso de aditivo presentó el mayor torque mecánico y el mayor porcentaje de las partículas que cayeron en el menor intervalo de tamaño.

El histograma No. 2 de la figura 102 para esta mezcla muestra un comportamiento diferente al de la mezcla PEBD-PET, ya que a diferencia de un comportamiento gaussiano en el porcentaje de partículas que caen en el menor intervalo de tamaño, se presenta un comportamiento de incremento de tal porcentaje a medida que se fué aumentando la concentración del aditivo en la mezcla e igualmente para su torque se presentó el mismo incremento, solo que con aumentos más drásticos.

Lo anterior nos permite suponer que en esta mezcla (PEBD-Nylon 66), además de fuerzas polares, existe una compatibilidad que incluso puede ser química, como lo muestra la figura 103; de ahí que se presenten buenos resultados en sus propiedades fisicoquímicas.

De la información anterior se puede concluir que la mezcla con 3% de aditivo (en peso), fué la más homogénea y la que presentó las mejores propiedades fisicoquímicas, lo cual demuestra también que nuevamente el aditivo funciona como agente de compatibilización.

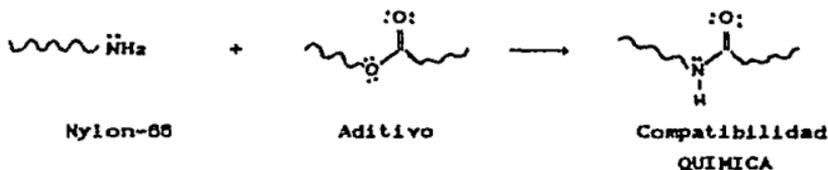


FIG. 103. - POSIBLE REACCION QUE PERMITE COMPATIBILIZACION QUÍMICA EN LA MEZCLA PEBD-NYLON 66.

## X. CONCLUSIONES.

Las tecnologías de punta en la síntesis de nuevos materiales poliméricos han originado el decaimiento en el consumo de los materiales tradicionales como lo son la madera, los metales e incluso entre los mismos materiales poliméricos, como lo es el caso de las poliolefinas.

Debido a lo anterior, este trabajo propone un método relativamente innovador de llevar a cabo la síntesis de copolímeros injertados, donde la copolimerización se realiza en un medio homogéneo (disolución); que presenta como principal ventaja el reciclado de todos los disolventes usados en la reacción.

A lo largo del desarrollo de dicho trabajo se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se cumplió el objetivo general de lograr la funcionalización del polietileno PX-18450G, al lograr la introducción de grupos polares de tipo carbonilo mediante reacciones de injertación de monómeros acrílicos.
  
- Al experimentar con diversos monómeros acrílicos (Ac. acrílico, Ac. metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo), se observó que la reactividad en reacciones de copolimerización con el polietileno aumentaba cuando la cadena alifática unida al oxígeno del grupo éster de la molécula era más pequeña o en su lugar había un protón (como el caso de los ácidos acrílico y metacrílico), cumpliéndose también el primer objetivo particular.
  
- La reactividad también es mucho mayor si además de haber un protón en lugar de la cadena alifática, tampoco se encuentra la presencia de una cadena lateral en la posición "alfa" al grupo carbonilo del éster (caso del ácido acrílico, cuya reactividad fue mayor a los demás monómeros acrílicos utilizados).

- En este trabajo experimental se llevó a cabo una copolimerización "graft" de tipo transferencia de cadenas vía radicales libres, que tuvo como característica principal la de probar una nueva técnica de reacciones de injertación como lo es en un medio homogéneo (copolimerización en disolución), y con la ayuda de radicales iniciadores. Este tipo de técnicas permite la recuperación de los disolventes utilizados tanto en el medio de reacción como en el lavado y purificación del producto final.
- El parámetro conocido como "número ácido", sirve como control cualitativo para determinar el grado de inserción de los monómeros acrílicos sobre poliolefinas.
- Las reacciones de injertación de los monómeros acrílicos probados con PEBD, presentaron comportamientos en los cuales se demostró que existe un intervalo (aprox. 1.5 horas), donde se efectúa la máxima cantidad de inserción de los monómeros; posteriormente a este tiempo, la reacción favorece a reacciones laterales (homopolimerización de los monómeros) y descomposición de los monómeros ya injertados (con desprendimiento de CO<sub>2</sub>).
- Dado que se partió del monómero ácido acrílico y no del homopolímero, se logró obtener un copolímero "graft" de nombre Ac. acrílico-g-polietileno (PX-18450G), que alcanza números ácidos de 70 a 80.
- La obtención de un copolímero "graft" con números ácidos altos produce la formación de cadenas más cortas en la red molecular del polietileno de baja densidad, lo cual le hace tener comportamiento muy parecido al de las ceras.
- La síntesis del copolímero Ac. acrílico-g-PEBD (PX-18450G) permitió comprobar que la poliolefina modificada además de

mostrar propiedades fisicoquímicas diferentes a la poliolefina original, puede ser utilizada en una formulación de un adhesivo de fusión en caliente (Hot melt), que puede alcanzar una fuerza hasta de 8 Kg/cm<sup>2</sup> en especímenes de plástico (PEAD), aunque no se evaluaron en especímenes de metal, vidrio o polímeros que presentaran polaridad (con esto se alcanzó el tercer objetivo particular planteado).

- Asimismo, esta poliolefina modificada permite ser utilizada como agente compatibilizador de mezclas y aleaciones poliméricas, como se demostró para los casos de poliolefinas con resinas funcionales que presentaban polaridad (PET-OH y Nylon-NHD); que tienen por objeto mejorar las propiedades mecánicas de materiales pobres en estas, como es el caso del polietileno PX-18430G; permitiendo crear materiales mas resistentes a esfuerzos.
- Finalmente, se puede decir que la creación de técnicas como la aquí desarrollada, así como la modificación de materiales de menor consumo nacional; permitirá elevar el mercado nacional e internacional de las mismas, mediante la creación de materiales competitivos en el mercado, a través de medios factibles de uso, económicos y rentables.
- La aplicación de esta técnica (copolimerización "graft") se puede extender a otro tipo de polímeros, tales como: PVC, EPDM, Polipropileno (atactico e isotáctico y de todos los grados), polietilenos (de todas las densidades y grados), etc..

## REFERENCIAS.

- 1) ADUR, A. M. y McCaul Joseph, Revisión de productos de Polybond, EP. Chemicals Inc., N.J., U.S.A., abril 1989.
- 2) AGLIETTO M., Alterio R., Bertoni R. y Ruggeri G., Polymer, 30, 1133 (1989).
- 3) ALLEN G. y Bevington J., "Comprehensive polymer science", 1a. ed., Ed. Pergamon Press, New York, 1989. vols. 3 y 4.
- 4) ALLPORT D. G. y Jones W. H., "Block copolymers", 1a. ed., Ed. Applied science publishers, New York, 1973.
- 5) ATKINS P. W., "Fisicoquímica", 1a. ed., Ed. Fondo educativo interamericano, México, 1985. pp. 74-89.
- 6) BAO S. P. y Santappa M., J. Polym. Sci., parte A-1, 6, 95 (1968).
- 7) BRANDRUP J. e Immergut E. H., "Polymer handbook", 1a. ed., Ed. Interscience Publishers, New York, 1957. pp. IV-187.
- 8) CHEREMISINOFF N. P., JOM, enero 1990. pp. 10-17.
- 9) COWIE J. M., "Polymer: chemistry and physics of modern materials", 2a. ed., Ed. Chapman and Hall, New York, 1991.
- 10) CUNNINGHAM R. y Treiber M., J. Appl. Polym. Sci., 12, 23 (1968).
- 11) D.A.T.A. Inc., "Adhesives", 4a. ed., Ed. Desk-top data bank, San Diego, 1991. pp. A-1 a A-34.
- 12) ESTES J. M., Cooper S. L. y Tobolsky A. S., Block copolymers, Reviews in macromolecular chemistry, 5-2, 167 (1970).
- 13) EVERS R. C., Journal of Polymer Science, parte A-1, 29, 121 (1991).
- 14) EWING G. W., "Métodos instrumentales de análisis químicos", 4a. ed., Ed. McGraw-Hill, México, 1978. Caps. 5 y 22.
- 15) GABARA W. y Porejko S., Journal of Polymer Science, parte A-1, 5, 1539 (1967).
- 16) GABARA W. y Porejko S., Journal of Polymer Science, parte A-1, 5, 1547 (1967).
- 17) GAYLORD N. G. y Takahashi A., Journal of Polymer Science, parte B, 8, 381 (1970).
- 18) GREGORIAN R. C. y Conway P. J., Patente de U.S.A., 3'135,717 (1980).

- 19) HSIUE G. y Huang W. K., patente de U.S.A., 4'927,890 (1990).
- 20) KENNEDY J. P. y Davidson D. L., J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 30, 13 (1977).
- 21) KENNEDY J. P. y Nakao M., J. Macromol. Sci. Chem., A-12 (2), 197 (1978).
- 22) KRAUS G., Childers C. y Gruver J., J. Appl. Polym. Sci., 11, 1581 (1967).
- 23) LECHERMEIER G., Revillon A. y Pillet C., J. Appl. Polym. Sci., 19, 1979 (1975).
- 24) MARON H. S. y Prutton C. F. "Fundamentos de fisicoquímica", 1a. ed., Ed. Limusa, México, 1987. Cap. 5.
- 25) MARTINEZ T. G. y Aguirre C. D., patente mexicana en trámite. Instituto Mexicano del Petroleo, mayo 1991.
- 26) McGRATH J. E., Journal of Chemical Education, 58, 915 (1981).
- 27) McNAUGHTON J. L. y Mortimer C. T., "Differential scanning calorimetry", Reimpresión del manual: IRS; physical Chemistry Series 2, New Jersey, 1975. vol. 10.
- 28) Método ASTM D-638, "Annual book of ASTM standards", vol. 8.01, 1990.
- 29) Método ASTM D-792, "Annual book of ASTM standards", vol. 8.01, 1990.
- 30) Método ASTM D-1505, "Annual book of ASTM standards", vol. 8.01, 1990.
- 31) Método ASTM D-1386, "Annual book of ASTM standards", vol. 8.01, 1990.
- 32) MORRISON T. R. y Boyd R. N., "Química orgánica", 2a. ed., Ed. SITE SA, México, 1986. pp. 436-451 y 773-803.
- 33) MUKHERJEE A. K. y Gupta A., J. Macromol. Sci. Chem., 16, 1114 (1981).
- 34) MUKHERJEE A. K. y Gupta A., J. Macromol. Sci. Chem., 16, 1120 (1981).
- 35) MUKHERJEE A. K. y Gupta A., J. Macromol. Sci. Chem., 16, 1130 (1981).
- 36) MUKHERJEE A. K. y Gupta A., J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem., C-19, 293 (1980).

- 37) MUKHOPADHYAY S., Chandra M. B. y Santi R. P., Journal of Polymer Science, parte A-1, 7, 2079 (1969).
- 38) NAGASE Y., Shigehiro M., Masahiko E. y Kiyohide M., Macromol. Chem., 11, 183 (1990).
- 39) MCSWAY A. y McGrath J. E., "Block copolymers: overview and critical survey", 1a. ed., Ed. Academic Press Inc., New York, 1977.
- 40) ODIAN G., "Principles of polymerization", 1a. ed., Ed. John Wiley and Sons, Ltd., New York, 1981. pp. 175.
- 41) OTEY F. H., Westhoff R. P. y Russell C. R., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 16, 303 (1977).
- 42) PETROTHENE Polyolefins .... a processing guide, 3a. ed., Ed. Petrothene Co. (National Distillers and Chemical Corporation), Houston, 1985. pp. 14.
- 43) PLESH P. H., Patente británica, 817,084 (1959).
- 44) POREJKO S. y Gabara W., Journal of Polymer Science, parte A-1, 7, 1647 (1969).
- 45) POREJKO S., Gabara W. y Kulesza J., Journal of Polymer Science, parte A-1, 5, 1563 (1967).
- 46) PRETSCH E., Clerc T., Seibl T. y Simon W., "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", 2a. ed., Ed. Alhambra, Madrid 1985. parte I-5 a I-260.
- 47) RAVVE A. y Khamis J. T., J. Polym. Sci., 61, 183 (1962).
- 48) RAVVE A. y Khamis J. T., Patente de U.S.A., 3'100,758 (1959).
- 49) ROHM AND HAAS Co., "The characterization of polymers", manual 1976, 22 pag. totales. Cap. II.
- 50) RUANO S. A., Espinosa S. A., Dominguez E. M. y Vicente H. L., Revista del Instituto Mexicano del Petroleo, 22, 77 (1990).
- 51) SMITH J. M. y Van Ness H. C., "Introducción a la termodinámica en ingeniería química", 3a. ed., Ed. McGraw-Hill, México, 1980. pp. 53-55.
- 52) SMITH R. R., Mann D. C. y Salmon J. M., patente de U.S.A., 3'081,242 (1957).

- 53) SOLOMON O. F., Ciuciu C. y Dimonie M., J. Polym. Sci., parte A-1, 9, 777 (1970).
- 54) STECHER P. G., "The merck index", Merck and Co. Inc., Bava. \ ed., Ed. Rahway, New Jersey, 1958.
- 55) SZWARC M., Levy M. y Milkovich R., J. American Chem. Soc., 78, 2856 (1956).
- 56) THAME N. G., Lundberg R. D. y Kennedy J. P., J. Polym. Sci., 10, 2507 (1972).
- 57) WAKABAYASHI T., patente europea, EP 88302917.5 (1988).
- 58) WILSON D. y George M. H., Polymer Communications. 31, 80 (1990).
- 59) WINGROVE A. S. y Caret L. R., "Química orgánica", 1a. ed., Ed. Harla, México, 1981. Caps. 12, 22 y 23.
- 60) YOUNG O. B., Chang S. H. y Won J. C., Eur. Polym. J., 27, 121 (1991).

**INDICE DE FIGURAS POR ORDEN DE APARICION.**

1	CLASIFICACION GENERAL DE LOS POLIMEROS.....	5
2	EJEMPLO DE UNA REACCION DE "PASO CRECIENTE".....	7
3	EJEMPLO DE UNA POLIMERIZACION POR ADICION.....	8
4	DISTRIBUCIONES TIPICAS DE MASAS MOLARES PARA MUESTRAS POLIMERICAS SINTETICAS, DONDE "f" ES LA FRACCION DEL POLIMERO EN CADA INTERVALO DE M CONSIDERADO.....	22
5	REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL CAMBIO ESPECIFICO DE VOLUMEN "v" DE UN POLIMERO CON LA TEMPERATURA T PARA (i) UNA MUESTRA COMPLETAMENTE AMORFA (A-C-D), (ii) UNA MUESTRA SEMICRISTALINA (A-G-F), Y (iii) UN MATERIAL PERFECTAMENTE CRISTALINO (A-B-HD).....	29
6	CORRELACION DE LA $T_m$ CONTRA $T_g$ PARA HOMOPOLIMEROS LINEALES, DONDE $(T_m/T_g)$ CAE EN EL INTERVALO DE 0.5 A 0.8.....	33
7	REPRESENTACION ESQUEMATICA DE $T_m$ Y $T_g$ COMO FUNCION DE LA COMPOSICION DEL COPOLIMERO REPRESENTADA POR LA FRACCION MOL $x(B)$ DE B.....	34
8	COPOLIMEROS EN BLOQUE E INJERTADOS.....	36
9	MECANISMOS DE COMBINACION Y DESPROTONACION.....	41
10	SISTEMA PVC-CLORURO DE ALUMINIO-ESTIRENO EN UNA TRANSFERENCIA CATIONICA DE CADENAS.....	42
11	COPOLIMERIZACION "GRAFT" CATIONICA, INICIACION EN LA CADENA PRINCIPAL.....	44
12	COPOLIMERIZACION "GRAFT" ANIONICA POR ACOPLAMIENTO A LA CADENA PRINCIPAL.....	45
13	MECANISMO DE ACTIVACION DE UNA MOLECULA POLIMERICA .....	46
14	COPOLIMERIZACION "GRAFT" POR INTRODUCCION DE GRUPOS FUNCIONALES DENTRO DEL POLIMERO.....	47
15	RAMIFICACIONES REGULARES POR INTRODUCCION DE GRUPOS FUNCIONALES DENTRO DEL POLIMERO.....	48
16	PROCESO DE AISLAMIENTO DE UN COPOLIMERO "GRAFT".....	51

FIGURA	TITULO	PAGINA
17	REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LAS VIBRACIONES STRETCHING Y BENDING PARA ESPECTROSCOPIA I.R.....	55
18	REPRESENTACION ESQUEMATICA DE TRES SISTEMAS PRINCIPALES DE ANALISIS TERMICO.....	56
19	REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LOS CIRCUITOS DE CONTROL DEL ANALISIS DSC.....	58
20	TERMOGRAMA DSC IDEALIZADO.....	59
21	ANALISIS TGA ( $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ EN $\text{N}_2$ ) DE (1) PVC Y (2) POLICISOBUTILENO-g-CLORURO DE VINILO (SUSPENSION DEL INJERTO EN n-PENTANO).....	62
22	ANALISIS DTA ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ EN AIRE) DE (1) PVC Y (2) POLICISOBUTILENO-g-CLORURO DE VINILO (SUSPENSION DEL INJERTO EN n-PENTANO).....	63
23	MODIFICACION DE UN POLIMERO RIGIDO Y DE BAJA SOLUBILIDAD MEDIANTE COPOLIMERIZACION "GRAFT".....	65
24	RELACIONES DE PROPIEDAD DE MEZCLAS Y ALEACIONES COMO FUNCION DE LA CONCENTRACION.....	70
25	SISTEMA UTILIZADO PARA LLEVAR A CABO LA SINTESIS DE COPOLIMEROS DE MONOMEROS ACRILICOS SOBRE PEBD.....	77
26	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA EL INJERTO DE ACRILATO DE BUTILO SOBRE PEBD, A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:2 RESINA INICIADOR.....	83
27	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA EL INJERTO DE ACRILATO DE BUTILO SOBRE PEBD, A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:5 RESINA INICIADOR.....	83
28	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA EL INJERTO DE ACRILATO DE ETILO SOBRE PEBD, A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:2 RESINA INICIADOR.....	84
29	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA EL INJERTO DE ACRILATO DE ETILO SOBRE PEBD, A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:5 RESINA INICIADOR.....	84

30	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA EL INJERTO DE METACRILATO DE METILO SOBRE PEBD, A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:2 RESINA INICIADOR.....	85
31	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA EL INJERTO DE METACRILATO DE METILO SOBRE PEBD, A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:5 RESINA INICIADOR.....	85
32	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA EL INJERTO DE Ac. METACRILICO SOBRE PEBD, A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:2 RESINA INICIADOR.....	86
33	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA EL INJERTO DE Ac. METACRILICO SOBRE PEBD, A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:5 RESINA INICIADOR.....	86
34	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA EL INJERTO DE Ac. ACRILICO SOBRE PEBD, A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:2 RESINA INICIADOR.....	91
35	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA EL INJERTO DE Ac. ACRILICO SOBRE PEBD, A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:5 RESINA INICIADOR.....	91
36	DIVISION DE LA MOLECULA DE LOS MONOMEROS ACRILICOS DONDE (1) ES UNA REGION INSATURADA CON O SIN GRUPO METILO EN POSICION ALFA AL GRUPO CARBONILO; Y, (2) ES UNA REGION SATURADA O ALQUILICA QUE PUEDE PRESENTAR UN PROTON (CASO DEL Ac. ACRILICO) O CADENA ALQUILICA UNIDA AL OXIGENO DEL GRUPO ESTER.....	93
37	DETECCION DEL $\text{CO}_2$ DESPRENDIDO DURANTE LA REACCION DE INJERTACION.....	94
38	MECANISMO GENERALIZADO DE REACCION PARA LAS COPOLIMERIZACIONES "GRAFT" DE MONOMEROS ACRILICOS.....	96
39	MECANISMO DE REACCION PARA LA PRINCIPAL REACCION LATERAL (HOMOPOLIMERIZACION DEL MONOMERO ACRILICO).....	97

40	DESPRENDIMIENTO DE CO <sub>2</sub> DE LAS CADENAS DE COPOLIMEROS "GRAFT".....	98
41	DESPRENDIMIENTO DE CO <sub>2</sub> DE LOS HOMOPOLIMEROS DE MONOMEROS ACRILICOS DE REACCIONES LATERALES.....	99
42	RETICULACION DEL TIPO PEBD-MONOMERO ACRILICO-PEBD QUE EXPLICA LA APARICION DE OTRO SEGUNDO MAXIMO EN EL COMPORTAMIENTO DE LA REACCION.....	100
43	TERMOGRAMA (TG) DEL POLIETILENO VIRGEN.....	102
44	TERMOGRAMA (DSC) DEL POLIETILENO VIRGEN.....	103
45	TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON NUMERO ACIDO DE 34.....	104
46	TERMOGRAMA (DSC) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON NUMERO ACIDO DE 34.....	105
47	TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO METACRILATO DE METILO-g-PEBD CON NUMERO ACIDO DE 2.2.....	106
48	TERMOGRAMA (DSC) DEL COPOLIMERO METACRILATO DE METILO-g-PEBD CON NUMERO ACIDO DE 2.2.....	107
49	TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO ACRILATO DE ETILO-g-PEBD CON NUMERO ACIDO DE 1.9.....	108
50	TERMOGRAMA (DSC) DEL COPOLIMERO ACRILATO DE ETILO-g-PEBD CON NUMERO ACIDO DE 1.9.....	109
51	TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO ACRILATO DE BUTILO-g-PEBD CON NUMERO ACIDO DE 1.2.....	110
52	TERMOGRAMA (DSC) DEL COPOLIMERO ACRILATO DE BUTILO-g-PEBD CON NUMERO ACIDO DE 1.2.....	111
53	ESPECTRO I. R. DEL POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD VIRGEN UTILIZADO.....	115
54	ESPECTRO I. R. DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON NUMERO ACIDO DE 34.....	116
55	ESPECTRO I. R. DEL COPOLIMERO Ac. METACRILICO-g-PEBD CON NUMERO ACIDO DE 5.0.....	117
56	ESPECTRO I. R. DEL COPOLIMERO METACRILATO DE METILO-g-PEBD CON NUMERO ACIDO DE 2.2.....	118

57	ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO ACRILATO DE ETILO -g- PEBD CON NUMERO ACIDO DE 1.9.....	119
58	ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO ACRILATO DE BUTILO-g- PEBD CON NUMERO ACIDO DE 1.2.....	120
59	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA LA INJERTACION DEL Ac. ACRILICO SOBRE PEBD A $135 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .....	123
60	COMPORTAMIENTO DE REACCION PARA LA INJERTACION DEL Ac. ACRILICO SOBRE PEBD A $145 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .....	123
61	GRAFICO DE INCREMENTO EN PESO CON RESPECTO AL TIEMPO DE REACCION.....	126
62	DIFERENTES FORMAS DE INJERTACION.....	126
63	TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g- PEBD CON 1 H DE REACCION.....	129
64	TERMOGRAMA (DSC) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g- PEBD CON 1 H DE REACCION.....	130
65	ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g- PEBD CON 1 H DE REACCION.....	131
66	TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g- PEBD CON 1.5 H DE REACCION.....	132
67	TERMOGRAMA (DSC) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g- PEBD CON 1.5 H DE REACCION.....	133
68	ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g- PEBD CON 1.5 H DE REACCION.....	134
69	TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g- PEBD CON 2 H DE REACCION.....	135
70	TERMOGRAMA (DSC) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g- PEBD CON 2 H DE REACCION.....	136
71	ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g- PEBD CON 2 H DE REACCION.....	137
72	TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g- PEBD CON 3 H DE REACCION.....	138
73	TERMOGRAMA (DSC) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g- PEBD CON 3 H DE REACCION.....	139

FIGURA	TITULO	PAGINA
74	ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON 3 H DE REACCION.....	140
75	TERMOGRAMA (TG) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON 4 H DE REACCION.....	141
76	TERMOGRAMA (DSC) DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON 4 H DE REACCION.....	142
77	ESPECTRO I.R. DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD CON 4 H DE REACCION.....	143
78	ESPECIMENES DE PLASTICO QUE SIRVIERON PARA PROBAR LAS PROPIEDADES MECANICAS QUE OFRECIA EL ADHESIVO, PEGADAS SOBRE UN AREA DE 3.75 cm <sup>2</sup> .....	157
79	FOTOGRAFIAS TOMADAS DE LAS PRUEBAS REALIZADAS SOBRE SUPERFICIES VIDRIO-VIDRIO Y VIDRIO-METAL DE LA FORMULACION 2 DEL ADHESIVO "HOT MELT" CREADO.....	160
80	REOGRAMA DEL PEBD VIRGEN A 180°C.....	165
81	REOGRAMA DEL PEBD VIRGEN A 265°C.....	166
82	REOGRAMA DEL PEBD VIRGEN A 280°C.....	167
83	REOGRAMA DEL NYLON 66 VIRGEN A 265°C.....	168
84	REOGRAMA DEL PET VIRGEN A 280°C.....	169
85	REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-PET VIRGEN A 280°C.....	173
86	REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-PET CON 0.5% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) A 280°C.....	174
87	REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-PET CON 1.5% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) A 280°C.....	175
88	REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-PET CON 3.0% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) A 280°C.....	176
89	REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 VIRGEN A 265°C.....	177

90	REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 CON 0.5% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) A 265°C.....	178
91	REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 CON 1.5% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) A 265°C.....	179
92	REOGRAMA DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 CON 3.0% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) A 265°C.....	180
93	MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-PET VIRGEN CON 1000 X DE AMPLIFICACION.....	181
94	MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-PET CON 0.5% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) Y 3000 X DE AMPLIFICACION.....	182
95	MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-PET CON 1.5% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) Y 3000 X DE AMPLIFICACION.....	183
96	MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-PET CON 3.0% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) Y 3000 X DE AMPLIFICACION.....	184
97	MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 VIRGEN CON 1000 X DE AMPLIFICACION.....	185
98	MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 VIRGEN CON 3000 X DE AMPLIFICACION.....	185
99	MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 CON 0.5% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) Y 1000 X DE AMPLIFICACION.....	187
100	MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 CON 1.5% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) Y 1000 X DE AMPLIFICACION.....	188
101	MICROGRAFIAS DE LA MEZCLA PEBD-NYLON 66 CON 3.0% EN PESO DEL ADITIVO (COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD) Y 1000 X DE AMPLIFICACION.....	189

FIGURA	TITULO	PAGINA
102	HISTOGRAMA (1): MEZCLA PEBD-ADITIVO-PET; HISTOGRAMA (2): MEZCLA PEBD-ADITIVO-NYLON 66.....	194
103	POSIBLE REACCION QUE PERMITE COMPATIBILIZACION QUIMICA EN LA MEZCLA PEBD-NYLON 66.....	195

**INDICE DE TABLAS POR ORDEN DE APARICION.**

1	CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS COPOLIMEROS....	10
2	RELACION REACTIVIDAD-ESTRUCTURA PARA UN PAR DE MONOMEROS $M_1$ Y $M_2$ CUANDO SE EFECTUA LA COPOLIMERIZACION ENTRE LOS MISMOS.....	15
3	VALORES DE $Q$ Y $e$ PARA DIFERENTES MONOMEROS.....	21
4	MASAS MOLARES DE LOS POLIMEROS Y METODOS PARA OBTENERLOS.....	23
5	ALGUNOS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA DE LOS POLIMEROS SEMI-CRISTALINOS.....	30
6	EFFECTOS DE VARIOS ENLAZES SOBRE $T_m$ CUANDO SON INCORPORADOS DENTRO DE UNA CADENA DE CARBONOS.....	31
7	EFFECTO DE ANILLOS AROMATICOS SOBRE $T_m$ SOBRE LA DUREZA DE LA CADENA.....	32
8	SITIOS REACTIVOS COMUNES DE POLIMEROS PRINCIPALES PARA LLEVAR A CABO LA INSERCIÓN.....	38
9	GRADO DE MEZCLADO DE DIFERENTES POLIMEROS: (1) MALO, (2) REGULAR, (3) BUENO; Y, (4) EXCELENTE.....	72
10	RESULTADOS DEL INJERTO DE ACRILATO DE BUTILO SOBRE PEBD A $140 \pm 3^\circ\text{C}$ Y RELACION 10:2 RESINA-INICIADOR.....	82
11	RESULTADOS DEL INJERTO DE ACRILATO DE BUTILO SOBRE PEBD A $140 \pm 3^\circ\text{C}$ Y RELACION 10:5 RESINA-INICIADOR.....	82
12	RESULTADOS DEL INJERTO DE ACRILATO DE ETILO SOBRE PEBD A $140 \pm 3^\circ\text{C}$ Y RELACION 10:2 RESINA-INICIADOR.....	87
13	RESULTADOS DEL INJERTO DE ACRILATO DE ETILO SOBRE PEBD A $140 \pm 3^\circ\text{C}$ Y RELACION 10:5 RESINA-INICIADOR.....	87

TABLA	TITULO	PAGINA
14	RESULTADOS DEL INJERTO DE METACRILATO DE METILO SOBRE PEBD A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:2 RESINA-INICIADOR.....	88
15	RESULTADOS DEL INJERTO DE METACRILATO DE METILO SOBRE PEBD A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:5 RESINA-INICIADOR.....	88
18	RESULTADOS DEL INJERTO DE Ac. METACRILICO SOBRE PEBD A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:2 RESINA-INICIADOR.....	89
17	RESULTADOS DEL INJERTO DE Ac. METACRILICO SOBRE PEBD A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:5 RESINA-INICIADOR.....	89
18	RESULTADOS DEL INJERTO DE Ac. ACRILICO SOBRE PEBD A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:2 RESINA-INICIADOR.....	90
19	RESULTADOS DEL INJERTO DE Ac. ACRILICO SOBRE PEBD A $140 \pm 3^{\circ}\text{C}$ Y RELACION 10:5 RESINA-INICIADOR.....	90
20	ORDEN DE REACTIVIDADES Y MAXIMOS NUMEROS ACIDOS CONSEGUIDOS EN LAS REACCIONES DE INJERTACION DE LOS MONOMEROS ACRILICOS SOBRE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.....	92
21	RESULTADOS DE DSC Y DTA PARA LOS DIFERENTES COPOLIMEROS "GRAFT" Y PEBD VIRGEN UTILIZADO.....	101
22	RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA REACCION DE INJERTACION DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD A $135 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .....	121
23	RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA REACCION DE INJERTACION DEL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD A $145 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .....	121

24	VARIACION DE PESOS Y NUMEROS ACIDOS COMO FUNCION DEL TIEMPO DE REACCION A LAS CONDICIONES OPTIMAS ENCONTRADAS.....	124
25	RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS ANALISIS INSTRUMENTALES EMPLEADOS PARA LOS INJERTOS OBTENIDOS A DIFERENTES TIEMPOS DE REACCION PARA EL Ac. ACRILICO SOBRE PEBD.....	128
26	RESULTADOS DE M.F.I. DEL INJERTO DE Ac. ACRILICO-g-PEBD.....	148
27	RESULTADOS DE DENSIDAD DEL INJERTO Ac. ACRILICO-g-PEBD.....	148
28	SITUACION DEL CONSUMO DE LAS RESINAS SINTETICAS EN MEXICO (1987) (TONELADAS).....	147
29	RESUMEN DEL COMPORTAMIENTO DEL CONSUMO NACIONAL DE POLIETILENO PARA EL PERIODO DE 1989 A 1991.....	149
30	FORMULACIONES DE ADHESIVOS DE TIPO "HOT MELT" UTILIZANDO COMO AGENTE ADHERENTE EL COPOLIMERO Ac. ACRILICO-g-PEBD (NUM. Ac. 70-80).....	158
31	RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS PRUEBAS FISICO - MECANICAS PARA DETERMINAR EL PODER DE ADHERENCIA DE CADA FORMULACION EN ESPECIMENES DE PLASTICO.....	158
32	CALCULOS DE FUERZA Y ELONGACION EN EL PUNTO DE RUPTURA (DESPEGUE DE ESPECIMENES).....	159
33	DATOS CONDENSADOS DE LOS REOGRAMAS PARA EL PX-18450G A TRES TEMPERATURAS ESTABLECIDAS.....	163
34	DATOS CONDENSADOS DE LAS REOLOGIAS CORRIDAS PARA EL PET Y NYLON 66 (VIRGENES) A SUS RESPECTIVAS TEMPERATURAS DE FUSION.....	164

TABLA	TITULO	PAGINA
35	FORMULACIONES DE LA MEZCLA PEBD-ADITIVO-PET.....	170
36	FORMULACIONES DE LA MEZCLA PEBD-ADITIVO-NYLON 66.....	170
37	DATOS CONDENSADOS DE LOS REOGRAMAS DE LAS MEZCLAS PEBD-ADITIVO-PET A LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ADITIVO Y A TEMPERATURA DE 280°C.....	171
38	DATOS CONDENSADOS DE LOS REOGRAMAS DE LAS MEZCLAS PEBD-ADITIVO-NYLON 66 A LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ADITIVO Y A TEMPERATURA DE 285°C.....	171
39	DATOS CONDENSADOS DEL ESTUDIO DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.....	172