

12
2 eje.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ZARAGOZA

**PROCESAMIENTO REACTIVO CON LOS COPOLIMEROS
ESTIRENO-ACRILONITRILLO, ESTIRENO-ANHIDRIDO
MALEICO Y ETILEN-ACETATO DE VINILO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
GUADALUPE HERNANDEZ EUGENIO

MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

SUSTENTANTE:

GUADALUPE HERNANDEZ EUGENIO

DIRECTORA DE LA TESIS:

DRA. JUDITH MA. DE LOURDES CARDOSO MARTINEZ

**JURADO ASIGNADO PARA EL EXAMEN PROFESIONAL DE
INGENIERO QUIMICO.**

PRESIDENTE: DR. FAUSTINO MIJANGOS SANTIAGO
VOCAL: DRA. JUDITH MA. DE LOURDES CARDOSO MTZ.
SECRETARIO: QUIM. ARTURO EDUARDO CANO FLORES
SUPLENTE: ING. CORNELIO FLORES HERNANDEZ
SUPLENTE: Q.F.I. CARMEN NIÑO DE RIVERA OYARZABAL

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

**A mi madre,
por su ejemplo y
por darme todo
lo que tengo.**

**A mis hermanas,
por su cariño, consejos y
apoyo incondicional.**

**A Martín,
por su comprensión y
por ser un excelente hermano.**

**A Víctor,
por su apoyo.**

**A mis profesores,
quienes contribuyeron
a mi formación académica.**

**A mis amigos,
por su apoyo y
comprensión.**

Hago patente mi agradecimiento al Departamento de Polímeros de la U.A.M., unidad Iztapalapa, por las facilidades otorgadas para la realización del presente trabajo.

Al Instituto de Investigación en Materiales , al Instituto de Química y a la Facultad de Química, por el apoyo en la caracterización de materiales.

Doy mi más sincero agradecimiento a mis asesores la Dra. Judith Cardoso y el Dr. Octavio Manero, por brindarme su amistad, tiempo, conocimientos y paciencia durante la realización de esta tesis.

Agradezco por su apoyo técnico o teórico a:

Tec. Ma. Isabel Chávez
Quim. Graciela Chávez
M. en C. Amelia Cruz
Quim. Maricela Gutiérrez
Tec. Felipe Robles
M. en C. Minerva Tellez
M. en C. Marco Antonio Uresti
Quim. Carmen Vázquez

RESUMEN:

Debido a la condición de inmiscibilidad que presentan las mezclas de los materiales poliméricos, recientemente se ha utilizado la estrategia de emplear compatibilizantes con grupos funcionales, para que se lleve a cabo una reacción con los componentes de la mezcla durante el procesamiento.

Los sistemas bajo estudio fueron las mezclas binarias y ternarias de SAN (estireno-acrilonitrilo), SMA (estireno anhídrido maléico) y EVA (etileno acetato de vinilo). El objetivo de la presente tesis es la de compatibilizar la mezcla ternaria. Para lo cual se propuso funcionalizar el EVA con grupos hidroxilo, para propiciar una reacción química entre estos grupos y el anhídrido maléico.

La funcionalización del EVA fue realizada mediante la hidrólisis parcial del grupo acetato, utilizando soluciones de dietilén glicol/potasa. Se obtuvieron diferentes grados de hidrólisis dependiendo de la concentración de la solución trasesterificante. Los materiales resultantes fueron caracterizados por sus espectros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear; análisis elemental termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. Se observó que la temperatura de degradación no varía significativamente con las diferentes concentraciones de grupos hidroxilo, en tanto que la temperatura de transición vítrea aumenta como función del grado de hidrólisis.

El proceso de mezclado fue llevado a cabo en una mezcladora tipo Haake Rheomix con rotores de alto y medio esfuerzo, con tiempos de residencia de 10 minutos, velocidades del rotor de 32 rpm y temperaturas de 200 °C. Las mezclas del SAN, SMA y EVA-OH presentaron valores de torque durante el procesamiento relativamente bajos, lo cual incrementa de forma importante la procesabilidad de los materiales. Las formulaciones de las mezclas ternarias fueron 90% de la mezcla SAN-SMA y 10 % de EVA funcionalizado con diferentes grados de hidrólisis. Las mezclas resultantes fueron caracterizadas mediante termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectroscopía de infrarrojo. De este último análisis se observa presencia de grupos ésteres, obtenidos de la reacción de los grupos hidroxilo y del anhídrido maléico. La presencia de altos contenidos de SAN inhibieron parcialmente la reacción de esterificación.

INDICE:

	Pag.
Introducción	1
Capítulo 1 Fundamentos teórico	5
1.1 Definición de polímero.	5
1.2 Clasificación de polímeros.	5
1.3 Definición de copolímero.	6
1.4 Mezclas de polímeros.	6
1.5 El problema de la inmiscibilidad.	9
1.6 Compatibilizantes	9
1.7 Procesamiento reactivo.	12
1.8 Caracterización de polímeros.	13
1.8.1 Análisis térmico de polímeros.	13
1.8.2 Termogravimetría.	13
1.8.3 Calorimetría diferencial de barrido.	16
1.9 Técnicas espectroscópicas	19
1.9.1 Infrarrojo	19
1.9.2 Resonancia magnética nuclear	20
1.10 Análisis elemental.	21
Capítulo 2 Desarrollo experimental.	23
2.1 Origen de la materia prima	23
2.2 Caracterización de la materia prima.	23
2.2.1 Caracterización de EVA	23
2.2.1.1 Análisis por DSC	24
2.2.1.2 Análisis por TGA	25
2.2.1.3 Análisis elemental	25
2.2.1.4 Análisis por RMN	26
2.2.2 Caracterización de SAN	26
2.2.2.1 Análisis por TGA	27
2.2.2.2 Análisis por DSC	27
2.2.3 Caracterización de SMA	27
2.2.3.1 Análisis por TGA	27
2.2.3.2 Análisis por DSC	27

2.3	Funcionalización del copolímero EVA	28
2.4	Caracterización de los materiales funcionalizados	29
2.4.1	Caracterización por TGA	29
2.4.2	Análisis por DSC	29
2.4.3	Análisis elemental	30
2.4.4	Análisis por FTIR	30
2.4.5	Análisis por RMN	31
2.5	Preparación de las muestras a procesar	31
2.6	Mezclado reactivo	32
2.7	Caracterización de las mezclas	33
2.7.1	Análisis por DSC	33
2.7.2	Análisis por TGA	33
2.7.3	Análisis por FTIR	33
Capítulo 3	Análisis de resultados.	34
3.1	Resultados de la caracterización de la materia prima	34
3.1.1	Caracterización de EVA	34
3.1.1.1	Temperaturas de transición del EVA	34
3.1.1.2	Composición del copolímero EVA	35
3.1.1.3	Caracterización espectroscópica del EVA	36
3.1.2	Caracterización de SMA y SAN	36
3.2	Resultados de la funcionalización de EVA	37
3.3	Caracterización del terpolímero EVA-OH	38
3.3.1	Composición del terpolímero EVA-OH	41
3.3.2	Transición térmica del EVA-OH	43
3.3.3	Análisis espectroscópico del EVA-OH	44
3.4	Análisis del procesamiento reactivo	46
3.5	Análisis térmico de las mezclas	52
3.6	Análisis espectroscópico de las mezclas	55
Conclusiones		59
Apéndice 1	Espectros y termogramas	60
Apéndice 2	Tabla de abreviaturas	73
Bibliografía		74

INTRODUCCIÓN:

Los polímeros sintéticos tienen una gran aplicación en la vida cotidiana, debido a que la gran mayoría de los materiales de uso común están elaborados con ellos, e incluso existen polímeros naturales que constituyen una parte importante en las funciones de los seres vivos [1]

Algunas de las aplicaciones que tienen los polímeros sintéticos son como: recubrimientos, fibras, plásticos, hules y adhesivos entre otros. Se puede decir que algunos de los polímeros son tan versátiles que pueden ser usados en diferentes aplicaciones variando solo algún factor en su proceso de producción [2]

Algunos de los materiales tradicionales como vidrio, metal y madera, entre otros, se están sustituyendo por materiales poliméricos, las exigencias del mercado para hacer estos cambios, así como para obtener materiales mejorados orilla a una ardua investigación en este campo.

En la actualidad, la tendencia de la investigación de polímeros sintéticos está orientada a su modificación y mejoramiento por mezclado de los polímeros ya existentes. Lo anterior se debe principalmente a razones de tipo económico y funcional, es decir, para poder utilizar los materiales ya existentes en el desarrollo de un producto diferente o mejorado [3]

Una de las técnicas que se ha utilizado exitosamente en las últimas dos décadas, para realizar mezclas de polímeros o modificación química de los mismos, es el procesamiento reactivo, que se puede llevar a cabo en sistemas continuos o por lotes. Entre las ventajas que proporciona esta técnica se pueden mencionar: la vinculación de la reacción química, presente en el proceso, con el procesamiento del material, así como, la reducción de los costos de producción [15].

En el caso de preparar mezclas de polímeros, uno de los principales problemas que se presenta es la incompatibilidad de los constituyentes. Una estrategia que se ha utilizado recientemente, para inducir la compatibilidad, es la de modificar el polímero, introduciéndole grupos funcionales reactivos, obteniendo así un polímero funcionalizado, para que de ésta forma se una química o físicamente con los demás polímeros de la mezcla. Generalmente, los polímeros funcionalizados tienen bajo valor agregado, siendo esta una ventaja para su utilización en mezclas comerciales, para abatir costos de producción [17].

La mezcla que se propone estudiar en esta tesis es la de los copolímeros estireno-anhídrido maléico, estireno-acrilonitrilo y etilen-acetato de vinilo como parte de un proyecto de investigación, el cual tiene como finalidad presentar una opción para sustituir el terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno.

La mezcla a estudiar presenta incompatibilidad en presencia del copolímero etilen-acetato de vinilo, por lo que se plantea el siguiente objetivo de esta tesis:

Compatibilizar la mezcla ternaria de los copolímeros poliestireno-acrilonitrilo, poliestireno-anhídrido maléico y polietilen-acetato de vinilo.

Para inducir la compatibilidad en la mezcla a estudiar, se propone funcionalizar el copolímero etilen-acetato de vinilo con grupos hidroxilo, para propiciar una reacción química entre este y el copolímero estireno-anhídrido maléico.

Las actividades que se plantean para cumplir con el objetivo establecido son:

- * Funcionalizar el copolímero etilen-acetato de vinilo, haciendo una reacción de hidrólisis parcial de los grupos acetatos.
- * Caracterización del terpolímero etilen-acetato de vinilo-alcohol polivinílico mediante métodos espectroscópicos como infrarrojo y resonancia magnética nuclear, además, calorimetría diferencia de barrido, termogravimetría y análisis elemental. La caracterización se realiza con el propósito de verificar la funcionalización, conocer la composición del terpolímero y su estabilidad térmica [3,19].
- * Realizar mezclas en estado fundido de los copolímeros estireno-acrilonitrilo, estireno-anhídrido maleico y el terpolímero etilen-acetato de vinilo-alcohol polivinílico.
- * Caracterizar las mezclas obtenidas mediante termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectroscopía de infrarrojo. Esta última se utiliza para identificar la formación de grupos ésteres, obtenidos de la reacción del grupo hidroxilo y del anhídrido maleico, en tanto la calorimetría diferencial de barrido, se puede usar como criterio de compatibilización; lo mismo que para establecer, en conjunto con la termogravimetría, la variación en las propiedades térmicas de las mezclas en estudio [18].

La presente tesis está dividida en cuatro partes:

Fundamento teórico. Es el primer capítulo, en el que se dan las bases sobre las que se sustenta esta tesis, de la misma forma que se hace referencia de estudios previos de los componentes de interés para el sistema temario a trabajar.

Parte experimental. La conforma el segundo capítulo, en el que se exponen las condiciones, materiales, métodos y equipos que se utilizaron para realizar experimentalmente las metas planteadas.

Análisis de resultados. En el tercer capítulo se presentan los resultados en tablas, espectros o termogramas, y se realiza una discusión del comportamiento de los mismos, en algunos casos se realiza la comparación con los datos que reporta la literatura.

Conclusiones. En esta sección se revisa si el objetivo planteado se cumplió satisfactoriamente, además de exponerse los logros de la investigación.

CAPITULO 1

FUNDAMENTOS TEORICOS

Se dá de forma breve el fundamento teórico para poder entender las bases sobre las que se sustenta esta tesis. Además, se dan los elementos necesarios para comprender las técnicas de caracterización, así como su aplicación. Inmersa en la teoría se encuentran los antecedentes del sistema SAN/SMA/EVA-OH, o elementos que puedan contribuir al estudio del sistema citado.

1.1 Definición de polímero.

Los polímeros se producen por la unión de cientos o miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de diversas estructuras, que pueden ser en cadenas largas y lineales, en ramificaciones y en redes.

Entre la gran variedad de polímeros se encuentran dos grupos importantes, los de tipo natural y los sintéticos. Estos últimos son los de mayor abundancia en el uso de la vida diaria [1].

1.2 Clasificación de los polímeros.

Los polímeros se pueden ubicar en diferentes categorías [2] de acuerdo varios criterios. Por ejemplo por:

- Mecanismo de polimerización
 - polímeros por adición
 - polímeros por condensación
- Estructura del polímero
 - polímeros injertados

polímeros entrecruzados
polímeros ramificados
Comportamiento térmico
termoplásticos
termofijos

La clasificación que es más útil para el presente trabajo es la última por lo cual se detallará un poco más.

a) termoplásticos. Son aquellos materiales que se funden o reblandecen por la acción del calor para formar un artículo. Pero si se les vuelve a aplicar calor tienen la posibilidad de fundirse nuevamente y moldear un artículo igual o diferente.

b) termoestables. Son aquellos materiales que una vez que han sido transformados en una pieza por calor o presión al aplicarles nuevamente calor se degradan o carbonizan eliminando toda posibilidad para ser reprocesados.

1.3 Definición de copolímero.

Los copolímeros son polímeros formados por dos diferentes tipos de monómeros. Existen cuatro diferentes tipos de copolímeros [3] entre los que se encuentran los copolímeros alternados, los aleatorios, los de bloque y los injertados.

En los copolímeros alternados se encuentran las unidades monoméricas en forma ordenada a lo largo de la cadena (-A-B-A-B-A-B-A-); mientras que en los aleatorios las unidades monoméricas están en forma desordenada o al azar (-A-A-B-A-B-B-A-B-). En cuanto a los copolímeros en bloque los monómeros se encuentran agrupados en bloques consecutivos (-A-A-A-A-B-B-B-B-). En el último tipo de copolímeros, se tiene una cadena de polímero existente en la que se insertan algunas unidades del otro monómero.

1.4 Mezclas de polímeros.

En las últimas dos décadas el desarrollo de las mezclas de polímeros ha sido importante; el motivo principal de dicho desarrollo es por factores económicos, pues, es más fácil modificar un proceso de materiales ya existentes

o incluso hasta varias veces más rápido [4], que obtener un nuevo polímero. De tal forma que responderán mejor a las demandas del mercado, reduciendo costos. Como en las mezclas, las propiedades dependerán de las composiciones de cada uno de los elementos, se puede hacer relativamente fácil que las propiedades varíen en un intervalo definido, encontrando así lo requerido por el mercado.

El desarrollo de nuevas mezclas es especialmente atractivo cuando uno de los componentes es mucho más barato que el otro, pues de esa forma se podrán abatir costos de los materiales [4]. Otras de las opciones especialmente atractivas es cuando por medio de las mezclas se obtiene un material con mayor procesabilidad y facilidad de manipulación.

Existen dos técnicas comunes para la preparación de mezclas: por solución y por medio de mezclado en estado fundido.

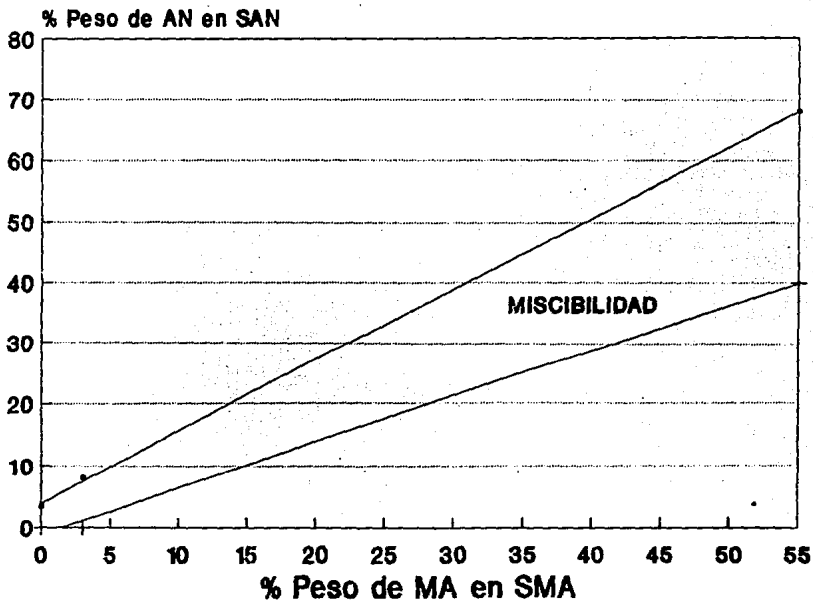
Las mezclas de polímeros pueden ser de dos tipos: miscibles o inmiscibles. Dependiendo de las características termodinámicas de los componentes y su comportamiento en la mezcla. El fenómeno de la inmiscibilidad de los componentes en una mezcla se discutirá de forma más detallada adelante. Es también importante subrayar que los componentes inmiscibles se pueden compatibilizar por medio de aditivos llamados agentes compatibilizantes.

En las mezclas de polímeros amorfos miscibles se presenta una sola fase en la que sus propiedades son fácilmente relacionadas con la composición. Comercialmente se encuentran varios casos de esas mezclas como SAN-PVC (ver Apéndice 2) entre otros [5]. En las mezclas inmiscibles los polímeros muestran múltiples fases amorfas y el comportamiento no se relaciona fácilmente con la composición.

Uno de los sistemas que es importante tomar como referencia para el estudio del presente trabajo es la mezcla SAN-SMA, que varios autores refieren [3,4,5]. Una de las observaciones más importantes que se hacen entorno a la mezcla es su compatibilidad, debida principalmente a las interacciones exotérmicas existentes entre AM y AN, además tienen un componente en común, que es el estireno, induciendo a una igualdad estructural. Paul presenta [4] un diagrama de miscibilidad del sistema anterior en donde se observa que la miscibilidad existe en la medida en que las fracciones peso de AN y AM sean iguales en una mezcla, dicho diagrama corresponde a la Gráfica 1

ZONAS DE MISCIBILIDAD DE SAN/SMA

8



Gráfica 1

1.5 El problema de la inmiscibilidad.

Antes de continuar es importante señalar lo que se entiende por miscibilidad entre polímeros.

Una mezcla de polímeros se dice que es miscible cuando todos sus componentes forman una sola fase [6], es decir, no existe segregación entre los polímeros. Dicho fenómeno se atribuye a principios de carácter fisicoquímico.

La expresión que involucra la miscibilidad entre las fases esta dada por una de las ecuaciones termodinámica:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

Para poder hablar de miscibilidad a nivel molecular en los componentes de una mezcla, es necesario que en la ecuación (1) el cambio de energía libre de Gibbs tenga carácter negativo.

En general, se puede decir que la gran mayoría de los polímeros son inmiscibles [7], debido a que presentan entropías de mezclado pequeñas y entalpías de mezclado positivo, que son comunes entre polímeros. Sin embargo, se han encontrado evidencias de mezclas de polímeros miscibles [8].

Otro aspectos que es de suma importancia definir concretamente es el término de compatibilidad que no es necesariamente lo mismo que miscibilidad. El concepto de compatibilidad, no es la unión a nivel perfectamente molecular. Es aplicable a mezclas que presentan a nivel macromolecular propiedades similares a las esperadas por una fase sin rigurosamente serlo. Enseguida se tratará con más detalle el tema.

1.6 Compatibilizantes.

El término compatibilizante puede ser aplicado a cualquier material que pueda unir dos polímeros incompatibles, en una mezcla estable a través de uniones intermoleculares [9], provocando una reducción en la tensión interfacial de los materiales. La compatibilización es el resultado tecnológico para mejorar propiedades finales de las mezclas incompatibles, sin dar lugar a la formación de una sola fase. Esta no es la técnica por la cual se induce la compatibilidad

termodinámica [17], la cual pretende inducir la existencia de una sola fase, como un sistema homogéneo.

El éxito de la comercialización de mezclas inmiscibles es debido a un minucioso estudio para identificar las composiciones adecuadas de los componentes de la mezcla, incluyendo la del compatibilizante, las condiciones de procesamiento de la mezcla, a través del grado de reacción alcanzado durante el procesamiento, preservando las propiedades deseables de la mezcla y minimizando las propiedades indeseables de la misma.

La compatibilización está sustentada sobre principios físicos, químicos o ambos, aplicandolos conjuntamente con conocimientos empíricos se pueden obtener productos para el mercado de forma eficiente y optimizando propiedades.

Los efectos del compatibilizante pueden ser:

***Una morfología que mejore las propiedades del producto terminado.**

***Una interacción entre ambas fases la cual asegure la transferencia de esfuerzos de la matriz a la fase dispersa.**

Un buen compatibilizante puede:

- a) Reducir la energía interfacial**
- b) Permitir una excelente dispersión durante el mezclado.**
- c) Mejorar la adhesión interfacial.**

La importancia del procesado en la preparación de mezclas compatibles, es frecuentemente dominado por dos factores [17]: el primero de ellos es la eficiencia de dispersión del compatibilizante en la mezcla, particularmente en la interfase, y el segundo es el control del tamaño de partícula de la fase dispersa, para optimizar propiedades.

Se conocen tres formas de compatibilización:

- a) Mediante atracciones causadas por puentes de hidrógeno, basadas en la polaridad de los átomos presentes.**
- b) Por medio de la igualdad de segmentos, es decir, el compatibilizante debe tener segmentos en común a ambos polímeros.**
- c) A través del injerto químico o funcionalización, permitiendo así que los polímeros presentes reaccionen, y queden unidos.**

Para la primer forma de compatibilización, existen diferentes sistemas en los que su compatibilidad está dada por interacciones de tipo puentes de hidrógeno [9,24,27], entre los que se pueden mencionar los casos del alcohol polivinílico con el ácido poliacrílico, y el polipropileno modificado con ácido acrílico, que interactúa mediante puentes de hidrógeno con el polietileno tereftalato.

En el segundo caso una opción es el uso de un copolímero AB para hacer una mezcla del polímero A con el polímero B. Un ejemplo de lo anterior es el copolímero polietileno-poliestireno, el cual se puede utilizar para compatibilizar el polímero de etileno con el poliestireno. En la misma situación está el copolímero poliestireno-nylon que sirve para compatibilizar la mezcla de poliestireno con nylon [9].

Una buena estrategia utilizada con frecuencia últimamente es la tercer opción para la compatibilización. Uno de los elementos compatibilizantes mas comunes es el anhídrido maléico, que no es en sí mismo un compatibilizante, sino que se vincula a alguno de los componentes de la mezcla de interés, para que de esta forma sirva como un gancho reactivo para el otro componente incompatible, de tal forma que queden íntimamente ligados. Ese es un procedimiento muy utilizado para el caso de la compatibilización entre polioleofinas y nylon, de tal forma que se obtenga mayor dureza en el nylon [10]. Otros de los trabajos también conocidos son los injertos en polibutadieno, polipropileno, copolímeros de etileno como es EVA [9], así como los de poliestireno. El último caso mencionado es uno de los más conocidos, y presenta muy buenas propiedades de compatibilización. Algunos trabajos que se han publicado con ese material es la compatibilidad con nylon [11, 12, 13], así como con SAN [3, 4, 5], y hule [14]. Uno de los casos que empieza a ser probado con varias resinas y que parece ser muy interesante es el caso de la funcionalización en EVA, pues tiene de esta forma dos grupos funcionales: el acetato de vinilo y el anhídrido maléico, que aumenta notablemente la posibilidad de compatibilización, tal material empieza a ser usado para aplicaciones de reciclaje [9]. Típicamente, el MA puede ser injertado dentro de la estructura de un polímero en presencia de un peróxido orgánico.

Algunos más de los agentes que son usados para la acción de compatibilizar por medio de una reacción son los acrílicos imidados, que son aplicables para las mezclas nylon/policarbonato, polioleofinas/policarbonatos,

entre otras [25]. Otros agentes reactivos son los peróxidos, silanos, fenóxido y organotitanios [24].

Uno de los casos particulares para aplicar la tecnología de la compatibilización, es específicamente en las resinas de ingeniería, las cuales, tienen que mezclarse con elastómeros para adquirir mejores propiedades, sin sacrificar las propiedades deseables del polímero base.

La compatibilización en las mezclas se puede llevar a cabo durante el procesamiento de la misma, en un sistema continuo (extrusor), o bien, en un sistema por lotes (mezclador), a esta técnica se le conoce como procesamiento reactivo.

1.7 Procesamiento reactivo.

El procesamiento reactivo es una técnica que en las últimas dos décadas se ha utilizado de forma eficiente, pues se hace una combinación de dos operaciones separadas tradicionalmente: la reacción química y el procesamiento de los materiales. Además, los materiales que se obtienen mediante esta técnica tienen varias ventajas [16] como es un mejor control en el procesamiento, factores económicos y el aumento de propiedades del material.

El procesamiento reactivo se refiere al hecho de propiciar una reacción o modificación del polímero de forma simultánea con el proceso [15]. Existe la inyección reactiva, la extrusión reactiva y el mezclado reactivo. Cada uno de ellos tiene una aplicación muy definida de acuerdo al terminado del producto.

Es importante conocer el comportamiento cinético de la reacción, para poder determinar la geometría del extrusor, así como tiempos de residencia. Este estudio se puede hacer en una cámara de mezclado de laboratorio, la cual proporcionará las características de la reacción [24].

La extrusión reactiva se puede realizar fundamentalmente en extrusores de un solo husillo o en los de doble husillo. Aunque los dos tipos se usan para extrusión reactiva, se ve más favorecido el extrusor de doble husillo para este tipo de operaciones, principalmente porque ofrece un mejor mezclado, mayor capacidad de transferencia de masa, además, de estar mejor controlada la transferencia de calor [16]. Existen algunos estudios en los que se reportan que puede llegar a ser más eficiente el mezclado en extrusor de doble husillo, que el de una cámara de mezclado [26].

La experiencia de varios investigadores ha mostrado que en un extrusor se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones [16]:

a) Polimerización por radicales libres, aniónicos, catiónicos, policondensaciones y polimerizaciones de monómeros de coordinación y oligomerización para obtener polímeros de alto peso molecular.

b) Degradación controlada y entrecruzamiento de los polímeros (usualmente poliioleofinas) por medio de iniciadores de radicales libres.

c) Funcionalización de polímeros comerciales.

d) Modificación de polímeros por injerto de monómeros o mezclas de monómeros sobre la columna de polímero ya existente.

e) Formación de polímeros de intercadena. Usualmente involucra la combinación de un grupo de reactivos hacia la formación de un copolímero de sustitución.

f) Reacciones de un homopolímero con un par de agentes polifuncionales para construir pesos moleculares por extensión de cadena.

Existen diversos parámetros importantes en el procesamiento reactivo [28] entre los que se pueden mencionar: las condiciones de mezclado, la velocidad de rotación del ó los husillos, así como su configuración, la secuencia de incorporación de los materiales, tiempo de residencia, temperatura de operación, propiedades inherentes de los materiales (elasticidad, tensión interfacial), difusividad del material, del mismo modo que la cinética de la reacción.

1.8 Caracterización de polímeros.

1.8.1 Análisis térmico de polímeros.

En este tipo de análisis se pueden medir las temperaturas de transición vítrea, fusión y degradación; de la misma forma que se pueden calcular los calores de fusión, vaporización, cristalización, reacción, descomposición, solución, adsorción y específico; así como, la energía de activación, cambios de entropía, las transiciones sólido-sólido, entre otros.

Usualmente son utilizadas las siguientes técnicas [18]:

I) Métodos estáticos asociados con el cambio de peso:

a) Determinación isobárica del cambio de peso. Es un método en el que se registra el peso en equilibrio de una sustancia como una función de la temperatura con una presión parcial constante de los productos volátiles.

b) Determinación de cambio de peso isotérmico. Es una técnica en la cual se mide la dependencia del peso de la sustancia con respecto al tiempo, a temperatura constante.

II) Métodos dinámicos asociados con el cambio de peso.

a) Termogravimetría (TGA). Es una técnica en la cual se determina el peso de una sustancia en un ambiente de calentamiento o enfriamiento a una tasa controlada como una función de la temperatura.

b) Derivada termogravimétrica (DTG). Es la técnica mediante la cual se obtiene la primera derivada de la curva termogravimétrica con respecto al tiempo o la temperatura.

III) Métodos asociados con el cambio de energía.

a) Análisis de curvas de calentamiento. En esta se determina la temperatura y el tiempo de una sustancia a una tasa de calentamiento controlada.

b) Análisis de curvas de tasa de calentamiento. En esta técnica se registra la primera derivada de la curva de calentamiento con respecto al tiempo, o la temperatura.

c) Análisis de curvas de tasa de calentamiento inversas. Es una técnica para determinar la primera derivada de la curva de calentamiento con respecto a la temperatura, graficando con respecto al tiempo o la temperatura.

d) Análisis térmico diferencial (DTA). Es una técnica en la cual se registra la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia con respecto al tiempo o la temperatura. Los dos especímenes son sujetos a idénticas condiciones de temperatura con tasa de enfriamiento o calentamiento controlado.

e) Derivada diferencial del análisis térmico. Es una técnica en la cual se dá la primera derivada de la curva de diferencial térmico con respecto al tiempo o temperatura.

f) Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Es una técnica en la cual se registra la energía necesaria para estabilizar a cero la diferencia de temperaturas entre un material de referencia con respecto al tiempo o temperatura. Los dos especímenes son sometidos a las mismas condiciones de calentamiento o enfriamiento a una velocidad controlada.

IV) Métodos relacionados con la emisión de volátiles.

a) Detección de emisión de gas (EGD). Es una técnica que detecta si son o no volátiles los productos que se forman durante el análisis térmico.

b) Análisis de emisión de gas (EGA). Determina la naturaleza y/o aproximadamente los productos volátiles formados durante el análisis térmico.

1.8.2 Termogravimetría.

De acuerdo a la clasificación anterior, es un método dinámico en el que una muestra pierde peso y es registrada como una función de [18]:

a) La temperatura, con tasa de calentamiento constante.

b) El tiempo, a temperatura constante.

Se le llama termograma a la gráfica en la que se plasma la pérdida de peso contra la temperatura. La diferencia en peso por abajo de 100°C se puede atribuir a la existencia de algún disolvente e incluso humedad. Las pérdidas de peso subsiguientes son debidas a la descomposición térmica del material.

La derivada termogravimétrica es un método dinámico, en el cual el cambio de masa se toma con respecto al tiempo y es medida como función del tiempo o de la temperatura. En la curva de la derivada los picos son proporcionales con la pérdida de masa.

Algunas de las aplicaciones de la termogravimetría es en el estudio de cinética térmica, para reacciones que involucran descomposición del tipo



Una más de las aplicaciones que se pueden lograr mediante el análisis por TGA es la composición de las mezclas de polímeros y copolímeros, esto es aplicable porque en general la estabilidad térmica de los copolímeros está dada por la estabilidad de los homopolímeros que lo constituyen, de tal forma que la variación súbita en el termograma esté asociada con la descomposición del copolímero [19,20]. Para el caso particular del Etilen acetato de vinilo (EVA), el ácido acético se elimina del vinil acetato a altas temperaturas y con atmósfera inerte, de tal forma que la pérdida de peso permite evaluar la composición del acetato de vinilo mediante relaciones estequiométricas [19]. Con una desviación máxima del 3% respecto al análisis elemental.

El enfoque tradicional del TGA es la obtención de temperaturas de degradación en los materiales [20], para obtener el intervalo de temperaturas en las que dicho material podrá ser manipulado sin sufrir degradación.

1.8.3 Calorimetría diferencial de barrido.

En la técnica en la cual se registra la energía necesaria para estabilizar a cero la diferencia de temperaturas entre un material y otro de referencia con respecto al tiempo o la temperatura

La línea base es el resultado del cambio de la capacidad calorífica de la masa respecto al tiempo o la temperatura. La variación en la línea base se puede interpretar como algún cambio que sufre la materia. Los picos para DSC, pueden ser endotérmicos o exotérmicos, dependiendo del cambio que se está dando en la materia, e incluso pueden ser sólo un cambio de pendiente. En el DSC se puede relacionar el cambio de entalpía con el área entre el pico de una curva y la línea base.

En general, se puede decir que las transiciones que se pueden observar en un termograma de DSC son las que se representan en la Figura 1

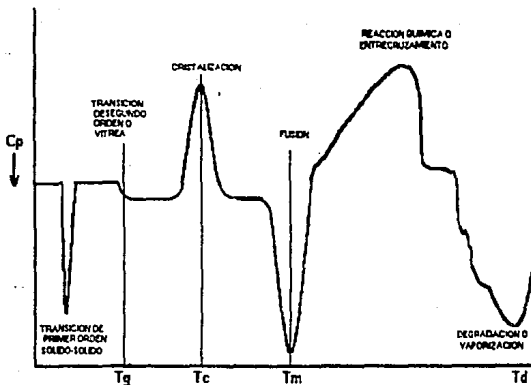


Figura 1. Esquema representativo de la curva para DSC [18]

i) Transiciones de primer orden.

Este tipo de transiciones se pueden interpretar como un cambio que involucra variación en la entalpía respecto a la temperatura. Lo anterior se fundamenta con la siguiente ecuación termodinámica:

$$dG = -SdT + VdP \quad (2)$$

Tomando en cuenta que se someterá a la muestra a calentamiento, con presión constante, y realizando la derivada del cambio de energía libre, asociado al mismo se obtiene:

$$(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S = -\Delta H / T \quad (3)$$

En el último término de la ecuación anterior se tiene un cambio en la entalpía del proceso, que está asociado con un cambio de fase como fusión, transición de sólido-sólido o cristalización.

En un termograma este tipo de transiciones se pueden detectar como picos angostos. Los polímeros pueden variar físicamente su estructura en tamaño y configuración y producen espectros mucho más anchos que las transiciones en compuestos de bajo peso molecular.

ii) Transiciones de segundo orden.

Este tipo de transiciones se interpretan como la variación en el C_p de la muestra a analizar, presentando una discontinuidad en su función, que se presenta en la ecuación (4). Su fundamento está dado por la segunda derivada de la ecuación (2), y aplicando relaciones termodinámicas, se obtiene:

$$(\partial^2 \Delta G / \partial T^2)_p = -(\partial \Delta S / \partial T)_p = -((\partial \Delta H / T) / \partial T)_p = \Delta C_p / T \quad (4)$$

La variación del C_p se puede detectar en el termograma como discontinuidades en la pendiente de la línea base, debido a que existe una diferencia entre el C_p de la fase vítrea y el de la fase hulsosa.

En polímeros las transiciones vítreas son también llamadas transiciones de pseudo segundo orden.

iii) Las reacciones químicas como son polimerización, oxidación, o entrecruzamiento dan siempre picos anchos.

Mediante la técnica descrita anteriormente se pueden medir las temperaturas de: transición vítrea, fusión, degradación; de la misma forma que se pueden calcular de forma directa los calores de: fusión, vaporización, cristalización, reacción, descomposición, solución, adsorción, específico, así como, la energía de activación, cambios de entropía, las transiciones sólido-sólido.

Una de las aplicaciones que se le da a DSC es la caracterización de las mezclas de polímeros para establecer un criterio de compatibilidad en ellas [3,20]. Para mezclas compatibles se presentará una sola T_g , característica de un sistema en una sola fase, mientras que para mezclas inmiscibles se presentarán tantas T_g 's como fases se encuentren en el sistema.

La técnica es aplicable a líquidos y sólidos, los sólidos se pueden presentar en forma de película o polvo. Las determinaciones se pueden hacer en atmósfera inerte o con oxígeno.

1.9 Técnicas espectroscópicas.

Entre otras técnicas se encuentran incluidas en las espectroscópicas, la técnica de infrarrojo y la resonancia magnética nuclear que tienen características muy particulares, cada una de ellas se explicarán a continuación.

1.9.1 Infrarrojo

La técnica básicamente consiste en hacer pasar a través de una muestra de polímero luz infrarroja, parte de ella es absorbida y el resto es transmitida. Tanto la emisión como absorción están asociadas con los cambios vibracionales de la molécula. Cada tipo de grupo químico tiene una frecuencia vibracional definida que es característica, por lo que la molécula puede ser identificada [18].

Se presentan dos tipos de movimientos vibracionales que son:

a) vibración de estirado. Es un movimiento rítmico longitudinal al enlace que propicia el acercamiento y alejamiento entre los átomos.

b) vibración de flexión. Consiste básicamente en dos tipos, el primero es una modificación en los ángulos de enlace entre dos que son comunes a un átomo. La segunda consiste en el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula.

Considerando que cada uno de los grupos químicos tiene una frecuencia vibracional definida, esta técnica puede ser útil, para la identificación y cuantificación de los grupos presentes en los materiales, en este caso especial para polímeros.

Para hacer un análisis cuantitativo mediante la técnica de infrarrojo se puede utilizar la ecuación de Beer-Lambert:

$$A = \log_{10} (I_0 / I) = a c g \quad (5)$$

En donde:

A es la absorbancia.

I_0 es la intensidad de radiación infrarroja incidente en la muestra.

I es la intensidad de radiación infrarroja transmitida mediante la muestra.

a es el coeficiente de absorción.

c es la concentración del soluto

g es el grosor de la muestra.

Se pueden despejar las intensidades, obteniendo una expresión de la siguiente forma:

$$10^A = I_0 / I \quad (6)$$

Cuando es de especial interés comparar las señales de dos grupos químicos se puede hacer un cociente entre la absorbancia del grupo 1 con la absorbancia del grupo 2, obteniendo:

$$10^{A1}/10^{A2} = I_2 / I_1 \quad (7)$$

Mediante la ecuación anterior se pueden obtener parámetros comparativos de las concentraciones de los grupos químicos, los valores necesarios se pueden obtener mediante el espectro correspondiente.

1.9.2 Resonancia magnética nuclear.

Es la técnica espectroscópica que mide la transición entre niveles de energía de núcleos magnéticos en presencia de un campo magnético externo [32]. La RMN involucra absorción de energía de radiación electromagnética en la región de radiofrecuencia por una muestra puesta en un campo magnético externo. La absorción es una función de las propiedades magnéticas de los núcleos en la molécula. Un gráfico de la absorción de energía de radiofrecuencia contra el campo magnético externo es un espectro de RMN.

Los únicos núcleos que pueden absorber radiación electromagnética, son aquellos que tienen el número de su espín cuántico mayor a cero como es el caso de ^1H , ^3H , ^{13}C , ^2H , ^{14}N , entre otros.

Debido a que cada núcleo absorberá diferente cantidad de energía de radiación electromagnética, de acuerdo al ambiente por el que se encuentra

rodeado, se podrán determinar cual es la disposición de los componentes de una molécula, de la misma forma, que la concentración de cada uno de ellos. Está técnica en especial es muy útil para caracterizar sustancias, y más aún materiales que han sido químicamente modificados.

1.9 Análisis elemental.

Es una detección instrumental que es aplicable a metales, compuestos inorgánicos, orgánicos y plásticos en particular. La determinación de carbono e hidrógeno en polímeros sigue un procedimiento convencional. Requiere de altas temperaturas de combustión de 700 a 900°C y catalizadores especiales, entre los que se encuentran CuO, PbO₂, MnO₂ [33].

Una cantidad pesada del compuesto orgánico, se quema en presencia de un volumen medido de oxígeno, a presión controlada, para dar cuantitativamente dióxido de carbono proveniente del carbono y agua que procede del hidrógeno, siendo estos productos de la combustión determinados gravimétricamente. La carga de los tubos de combustión se disponen de tal manera que los otros elementos presentes en el compuesto orgánico no interfieran en la fijación cuantitativa de dióxido de carbono y agua, por medio de tubos de absorción que contienen agentes secantes apropiados.

Las reacciones que se efectúan y los secantes son los siguientes:

Para sustancias orgánicas que contengan carbono

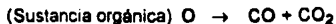
(Sustancia orgánica) C → CO₂ (absorbido por "Arcarite")

Para sustancias orgánicas que contengan hidrógeno

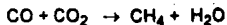
(Sustancia orgánica) H → H₂O (absorbido por "Anhidrone")

)

Uno más de los elementos que es importante tratar es la detección cuantitativa de oxígeno, que se basa en la formación de monóxido de carbono a partir del oxígeno presente en la muestra a elevadas temperaturas.



Los productos de la reacción anterior son sometidos a hidrogenación, obteniendo metano y agua



Por medio de la cuantificación de agua es como se determina la cantidad de oxígeno presente en la muestra.

Mediante las reacciones anteriormente descritas, entre otras se puede determinar cuantitativamente la concentración de cada uno de los elementos presentes en la muestra a analizar.

Expuestos los conceptos básicos, para poder comprender el desarrollo experimental de la tesis, se puede pasar al siguiente capítulo.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Origen de la materia prima.

Fundamentalmente se utilizaron tres copolímeros para el desarrollo experimental, los cuales son:

Etilen-acetato de vinilo (EVA)

Estireno-acrilonitrilo (SAN)

Estireno-anhídrido maleico (SMA)

El copolímero EVA utilizado fue obtenido de Atochem con un contenido reportado por el fabricante de 28 % en peso de grupos acetato de vinilo; mientras el copolímero SMA se obtuvo de Monsanto DMC-250 con 25 % de anhídrido maléico y el SAN fue procedente de Industrias Resistol con 25 % de acrilonitrilo.

La forma física de los tres copolímeros fue en perlas.

2.2 Caracterización de la materia prima.

2.2.1 Caracterización del EVA.

El copolímero EVA fue caracterizado por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), termogravimetría (TGA), Análisis elemental, Infrarrojo (FTIR) y Resonancia magnética nuclear (RMN).

Las condiciones generales y el equipo para la aplicación de las técnicas DSC y TGA se describen en los siguientes párrafos.

El análisis por DSC se realizó en un calorímetro diferencial de barrido marca Du Pont modelo 910 acoplado a un analizador térmico modelo 2100. Se usaron portamuestras de aluminio abiertos con atmósfera de nitrógeno con flujo de 50 ml/min; la tasa de calentamiento fue de 10 °C/min.

Mientras que el análisis por TGA fue realizado en una termobalanza modelo 951 de la marca Du Pont acoplado con un analizador térmico modelo 2100 con flujo de nitrógeno de 50 ml/min, las muestras fueron colocadas en portamuestras de platino para su análisis.

2.2.1.1 Análisis por DSC.

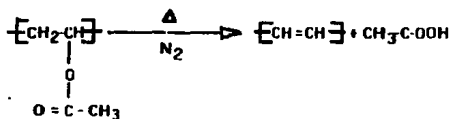
Se realizaron dos corridas, ambas desde -100 °C a 150 °C. La forma física de la muestra a analizar fue en media perla. Se reporta [29] que la temperatura de transición vítrea es -15 °C y la temperatura de fusión es 63 °C (Ver la Tabla 4 del capítulo de análisis de resultados).

2.2.1.2 Análisis por TGA.

La tasa de calentamiento fue de 10 °C/min. La forma física de la muestra fue en perlas.

El presente análisis fue hecho con dos propósitos, el primero es conocer la temperatura inicial de degradación del material, y el segundo es poder cuantificar el contenido de acetato de vinilo presente en el copolímero EVA mediante la técnica que reporta Chiu [19]. Los resultados se pueden ver en la Tabla 4.

La reacción fundamental en la que se basa dicha técnica de análisis es la siguiente:



ESQUEMA 1 Reacción de degradación del acetato de vinilo

Mediante relaciones estequiométricas y másicas derivadas de la reacción del esquema 1 se puede determinar la cantidad de ácido acético desprendido de la muestra inherente a ello se puede calcular la concentración de acetato de vinilo contenida en el copolímero. Ver termograma 1 del apéndice 1 , los resultados se presentan en la Tabla 5.

2.2.1.3 Análisis elemental .

Otra técnica por la que se analizó la composición de los comonómeros del EVA fue mediante análisis elemental. La determinación fue hecha por la compañía Deser Analytics, Tucson, Az. Los contenidos esperados para cada uno de los constituyentes del EVA con 28 % en peso de grupos acetato de vinilo es el siguiente:

C : 77.34 % peso

O : 12.24 % peso

H : 10.42 % peso

Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 5 del capítulo de análisis de resultados.

2.2.1.4 Análisis por FTIR.

El análisis por infrarrojo se realizó en un analizador con transformadas de Fourier marca Perkin Elmer modelo 1600. El estándar interno que se utilizó fue una película de poliestireno. La determinación fue hecha en pastillas de bromuro de potasio. En el análisis se espera detectar las siguientes bandas:

C-H₂ de 2960 a 2850 cm⁻¹

C-C ~ 720 cm⁻¹ cuando las unidades repetitivas C-H₂ sean mayores a 4.

C=O ~ 1735 cm⁻¹ para ésteres alifáticos

C-O ~ 1240 cm⁻¹ del grupo etoxi para acetatos

C-O ~ de 1300 a 1050 cm⁻¹ del grupo etoxi para ésteres se presentan dos bandas intensas, que representan la vibración de tensión simétrica y la asimétrica.

C-OH ~ 1050 cm⁻¹ para ésteres

2.2.1.5 Análisis por RMN.

La resonancia magnética nuclear protónica fue realizada en un equipo marca Varian, modelo VXR-300S de 300 MHz. El estándar interno utilizado es el tetrametil silano. En especial las señales que se espera ver son:

Las de acoplamiento entre los hidrógenos de las cadenas tipo alcano, que se detectarían entre 1.1 y 1.8 ppm, además naturalmente de las señales correspondientes a las del éster de tipo acetato que se presentará en 2.1 ppm.

2.2.2 Caracterización de SAN.

2.2.2.1 Caracterización mediante TGA.

La determinación se hizo en las mismas condiciones descritas en 2.2.1. La tasa de calentamiento fue de 10 °C/min de temperatura ambiente a 500 °C. La forma física de la muestra fue en perlas. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 6 del capítulo de análisis de resultados.

2.2.2.2 Caracterización por DSC.

Este análisis se realizó en las condiciones establecidas en 2.2.1. La forma física de la muestra a analizar fue en granos. Se reporta [30] que la temperatura de transición vítrea es 105 °C. Ver la Tabla 6 del capítulo de análisis de resultados.

2.2.3 Caracterización de SMA.

2.2.3.1 Caracterización por TGA

La tasa de calentamiento fue de 10 °C/min de temperatura ambiente a 500 °C. La forma física de la muestra fue en perlas. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 6 del capítulo de análisis de resultados.

2.2.3.2 Caracterización por DSC.

Se realizaron dos corridas ambas de 25 °C a 250 °C. La forma física de la muestra a analizar fue en media perla. se reporta [30] que la temperatura de transición vítrea es 149.5 °C. (Ver la Tabla 6 del capítulo de análisis de resultados.)

2.3 Funcionalización del copolímero EVA.

La funcionalización del copolímero EVA fue mediante una reacción de transesterificación, hidrolizando parcialmente los grupos acetato de vinilo [21, 22, 23] y utilizando como agente transesterificante una solución de dietilenglicol-potasa 1 N. Se realizó un estudio exploratorio variando el tiempo de reacción o cantidad de agente transesterificante con 5 g de EVA. Los diferentes grados de hidrólisis que se obtuvieron se presentan en las Tablas 7 y 8 del capítulo de análisis de resultados. Mediante el estudio exploratorio se pudo hacer un análisis del comportamiento de la reacción para poder escalar a 100 y 150 g.

La metodología que se siguió para funcionalizar el EVA, tanto en el estudio exploratorio como en el escalamiento es la siguiente:

Preparar una solución de KOH en dietilenglicol 1 N, a 80 °C.

Disolver EVA en tolueno (siguiendo la relación: 1g. de EVA en 12 ml de disolvente) a 80 °C, en un sistema de reflujo con agitación mecánica a 200 RPM.

Incorporar la cantidad correspondiente (de acuerdo con los datos de la Tabla 8) de agente transesterificante, previamente valorado, con una solución de HCl.

Aumentar la temperatura del sistema a 100 °C durante 30 minutos.

Suspender el calentamiento y la agitación del sistema de reflujo.
Precipitar y lavar el terpolímero EVA-OH con etanol, filtrar a vacío el material resultante, en un embudo con vidrio sinterizado.
Secar el terpolímero en un horno de vacío a 30 °C durante 72 horas

2.4 Caracterización de los materiales funcionalizados.

Los materiales funcionalizados fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: DSC, TGA, Análisis elemental, FTIR, RMN.

2.4.1 Caracterización por TGA

La determinación se hizo como en 2.2.1. La tasa de calentamiento fue de 10 °C/min de temperatura ambiente a 500 °C. La forma física de la muestra fue en granos. Los resultados experimentales se muestran en las Tablas 10 y 11 del capítulo de Análisis de resultados. A este tipo de análisis se le dió dos enfoques uno para conocer la temperatura de degradación del terpolímero y el otro enfoque es para determinar la composición de material, basándose en la reacción del esquema 1.

2.4.2 Análisis por DSC.

Se realizaron dos corridas ambas de -100 °C a 150 °C, la tasa de calentamiento fue de 10 °C/min. La forma física de la muestra a analizar fue en granos. Se espera que la temperatura de transición vítrea sea superior a -15 °C que es la Tg del EVA. Ver la Tabla 12 del capítulo de análisis de resultados.

2.4.3 Análisis elemental

Otra técnica por la que se analizó la composición de los comonomeros del EVA funcionalizado fue mediante análisis elemental. La determinación fue hecha por la compañía Deser Analytics, Tucson, Az. Los contenidos esperados en la evaluación de análisis elemental, de acuerdo al análisis por TGA para cada uno de los constituyentes del EVA es el siguiente:

Muestra	% Hidrólisis*	% C	% H	% O
EVA-1	1.03	76.70	11.70	11.62
EVA-2	1.62	76.87	11.73	11.72
EVA-3	2.23	76.69	11.77	11.61
EVA-4	9.98	69.16	12.24	11.39

* Estimado por TGA

Tabla 1 Composición en peso esperada para los EVA-OH

Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 8 del capítulo de análisis de resultados.

2.4.4 Análisis por FTIR

El análisis por infrarrojo se realizó en un analizador con transformadas de Fourier marca Perkin Elmer modelo 1600. El estándar interno utilizado fue una película de poliestireno. La determinación fue hecha en pastillas de bromuro de potasio. En el análisis se espera observar en especial las siguientes bandas:

C-OH de 1500 a 1250 cm^{-1} la posición es muy sensible a la ramificación.

O-H de 3500 3600 cm^{-1} de un alcohol primario asociado intermolecularmente, debe ser una banda ancha. En la que la intensidad relativa no depende de la concentración

Además, de las bandas anteriormente descritas se espera observar las señales correspondientes para el resto de los grupos químicos descritos en 2.2.1.4.

2.4.5 Análisis por RMN.

La resonancia magnética nuclear realizada fue protónica en un equipo de 300 MHz. El la banda de normalización fue la de tetrametil silano. En especial la señal que se espera ver es la correspondiente a la de un alcohol desde 0.5 hasta 5.5 ppm.

2.5 Preparación de las mezclas para procesar.

Fueron preparadas mezclas binarias de los copolímeros SAN y SMA en una cámara de mezclado tipo Haake Rheomix con rotores de alto y medio esfuerzo, las condiciones de procesamiento fueron 200 °C, 32 RPM con tiempos de residencia de 10 min, las proporciones se muestran en la Tabla 2.

% SAN	% SMA
95	5
90	10
50	50
0	100

Tabla 2. Formulación en peso de las mezclas binarias SAN/SMA

las mezclas ternarias fueron preparadas en todos los casos con 10 % en peso de EVA funcionalizado a diferentes grados de hidrólisis y el 90 % de la mezcla SAN/SMA. Los granos de cada uno de los copolímeros fueron

disgregados manualmente antes de alimentarlos al equipo de mezclado. Las formulaciones en peso de las mezclas ternarias realizadas se presentan en la Tabla 3

% SAN	% SMA	% EVA [†]	% Hidróxis [*]
85.5	4.5	10.0	9.98
85.5	4.5	10.0	2.23
85.5	4.5	10.0	1.62
85.5	4.5	10.0	1.03
81.0	9.0	10.0	9.98
81.0	9.0	10.0	2.23
81.0	9.0	10.0	1.62
81.0	9.0	10.0	1.03
45.0	45.0	10.0	9.98
45.0	45.0	10.0	2.23
45.0	45.0	10.0	1.62
45.0	45.0	10.0	1.03
0.0	100.0	10.0	9.98
0.0	100.0	10.0	2.23
0.0	100.0	10.0	1.62
0.0	100.0	10.0	1.03

† EVA funcionalizado o hidrolizado

* Determinado por TGA

Tabla 3. Formulación másica de las mezclas ternarias SAN/SMA/EVA hidrolizado

2.6 Mezclado reactivo.

El procesamiento fue realizado en una cámara de mezclado tipo Haa-ke Rheomix con rotores de alto y medio esfuerzo las condiciones de procesamiento fueron a 200 °C, 32 RPM y los tiempos de residencia fueron de 10 min. la alimentación se realizó en granos de copolímeros previamente disgregados entre sí.

2.7 Caracterización de las mezclas.

Las mezclas realizadas se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: DSC, TGA, FTIR.

2.7.1 Análisis por DSC.

Se realizarón dos corridas ambas de -100 °C a 250 °C, En las condiciones descritas en 2.2.1. La forma física de la muestra a analizar fue en placas. Se espera que las temperaturas de transición vítrea se encuentren entre -15 °C a 150 °C . Ver la Tabla 14 del capítulo de análisis de resultados.

2.7.2 Caracterización por TGA

La tasa de calentamiento fue de 10 °C/min de temperatura ambiente a 500 °C. La forma física de la muestra fue en granos. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 15 del capítulo de Análisis de resultados. Cabe mencionar que el propósito del presente estudio es únicamente para comparar la estabilidad térmica de los copolímeros con los de las mezclas.

2.7.3 Análisis por FTIR

El análisis por infrarrojo se realizó en un analizador con transformadas de Fourier marca Perkin Elmer modelo I600. El standard interno utilizado es el mismo que en 2.2.1.4. La determinación fue hecha en pastillas de bromuro de potasio. En el análisis se espera que se vean disminuidas las bandas características para el enlace C-O de un alcohol .

Una vez expuesto el desarrollo experimental, es necesario expresar los resultados obtenidos y hacer un análisis de los mismos. Lo cual se desarrolla en el siguiente capítulo.

CAPITULO 3

ANALISIS DE RESULTADOS

3.1 Resultados experimentales de la caracterización de la materia prima

3.1.1 Caracterización del EVA.

La caracterización del EVA que se realizó fue para determinar las transiciones térmicas, la composición del copolímero y la determinación espectroscópica de cada uno de los grupos presentes.

3.1.1.1 Temperaturas de transición del EVA.

Los resultados obtenidos de la caracterización térmica del EVA se presentan en la Tabla 4

	T _{exp.}	T _{rep} *
Temperatura de transición vítrea (T _g)	-15.60 °C	-15.00 °C
Temperatura de fusión (T _m)	62.89 °C	63 °C
Temperatura de degradación (T _d)	297.05 °C	

* Valor reportado en la referencia [29]

Tabla 4. Temperaturas de transición del copolímero EVA

La temperatura de transición vítrea y la de fusión fueron determinadas por DSC, mientras que la temperatura de degradación fue determinada por TGA.

La temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión son prácticamente las mismas que las reportadas en la literatura [29]

3.1.1.2 Composición del copolímero EVA

La composición del copolímero EVA fue evaluada por dos técnicas: termogravimetría y análisis elemental. La termogravimetría desde el punto de vista cuantitativo se basa en la reacción del esquema 1. En el termograma de TGA del EVA se observa una primera pérdida de peso de 19.30 % que corresponde a la liberación de 21.54 % de ácido acético, y por lo tanto a 30.84% de acetato de vinilo. de esta forma se puede calcular que la concentración de etileno en el EVA siendo 69.16 % en peso.

El resultado del análisis elemental indica que los contenidos de C, O, y H en el EVA son los siguientes:

76.54 % C

11.66 % O

11.80 % H

Para poder hacer la interpretación de los resultados obtenidos del análisis elemental se establecieron relaciones de %O / %C , para el caso del EVA se obtuvo la siguiente ecuación.

$$X = 3a / (4-3a) \quad (8)$$

En donde:

a es la relación %_pO / %_pC

X es la fracción mol de etileno

Al resolver la ecuación se obtiene que X= 0.8693, para hacer la transformación a fracción peso se usó:

$$\%w_i = (M_i \cdot X_i) / M \quad (9)$$

En donde:

w_i es la fracción peso del comonomero i

M_i es el peso molecular del componente i del copolímero

M el peso molecular promedio del copolímero

Para este caso la fracción peso del etileno es 0.6918.

En la Tabla 5 se encuentran resumidos los resultados de las dos técnicas.

Técnica	% Etileno	% Acetato de vinilo
TGA	69.16	30.84
A.E.*	69.18	30.82

* Análisis elemental

Tabla 5. Composición de EVA mediante TGA y análisis elemental

Como se observa en la Tabla 5, los valores de ambas técnicas son aproximados, sólo varían 2.8 %.

Cabe mencionar que la concentración de acetato de vinilo es 30.84 % aproximadamente, y no 28 % como el fabricante lo había reportado.

3.1.1.3 Caracterización espectroscópica del EVA.

3.1.2 Caracterización de SMA y SAN.

En la Tabla 6 se describe las temperaturas de transición vítrea, de descomposición, así como la temperatura a la que se registra la mayor descomposición y el porcentaje en peso de sólidos residuales a 500°C. La temperatura de transición vítrea fue obtenida mediante DSC, en tanto los restantes datos de la Tabla 6 fueron leídos del termograma de TGA.

Copolimero	Tg [°C]	Td [*] [°C]	Tmd [†] [°C]	% Sólidos residuales [‡]
SMA	152.08	291.77	393.03	10.51
SAN	108.13	339.15	412.47	4.03

* Temperatura de inicial de la descomposición

† Temperatura a la máxima descomposición

‡ % Sólidos residuales a 500°C

Tabla 6. Temperaturas de descomposición y Tg para SAN y SMA

para los dos casos la temperatura de transición vítrea se analizó la segunda corrida y es aproximadamente 3 °C superior a la que reporta la literatura [30] que es 105 °C para el SAN y 149.5 para el SMA.

3.2 Resultados de la funcionalización de EVA.

En las Tablas 7 y 8 se muestra la variación del grado de hidrólisis como función del tiempo de reacción y de la concentración del agente transesterificante respectivamente.

Tiempo de reacción [min]	% Hidrólisis*
30	12.05
60	13.19
90	13.79

* Determinado por titulación

Tabla 7. Variación del grado de hidrólisis respecto al tiempo a concentración g KOH/g EVA=0.112 constante

g KOH/g EVA	% Hidrólisis
0.012	1.69
0.023	3.35
0.023	3.37
0.058	5.39
0.058	5.89
0.112	13.44
0.120	17.78

* Determinado por titulación

Tabla 8 Variación del grado de hidrólisis respecto a la cantidad de agente transesterificante, t. de reacción=30 min

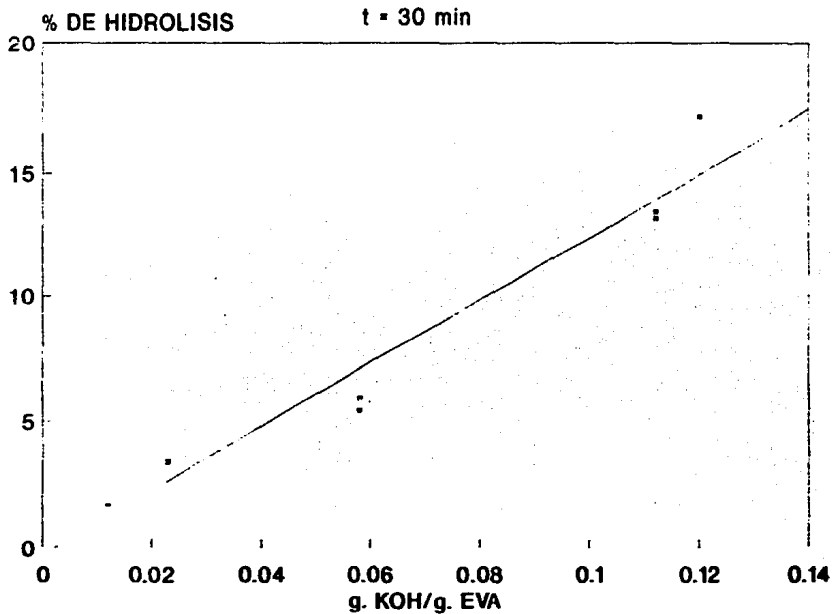
Las Gráficas 2 y 3 son las representaciones de las Tablas 7 y 8 para poder visualizar de forma práctica el comportamiento de la reacción de hidrólisis

Lo mismo en las Tablas 7 y 8 que en las Gráficas 2 y 3, se muestra una mayor sensibilidad del grado de funcionalización respecto a la concentración de agente transesterificante, que al tiempo de reacción, pues, mientras en la Tabla 7 la variación del grado de hidrólisis es sólo del 13.05 % al 13.79 % de hidrólisis, en la Tabla 8 la variación es desde 1.69 % hasta 17.78 % de hidrólisis.

Con las evidencias anteriores se puede concluir que la reacción de hidrólisis bajo las condiciones que se efectuó, es mas sensible a los cambios en concentración del agente transesterificante que a la variación del tiempo

3.3 Caracterización del terpolimero EVA-OH.

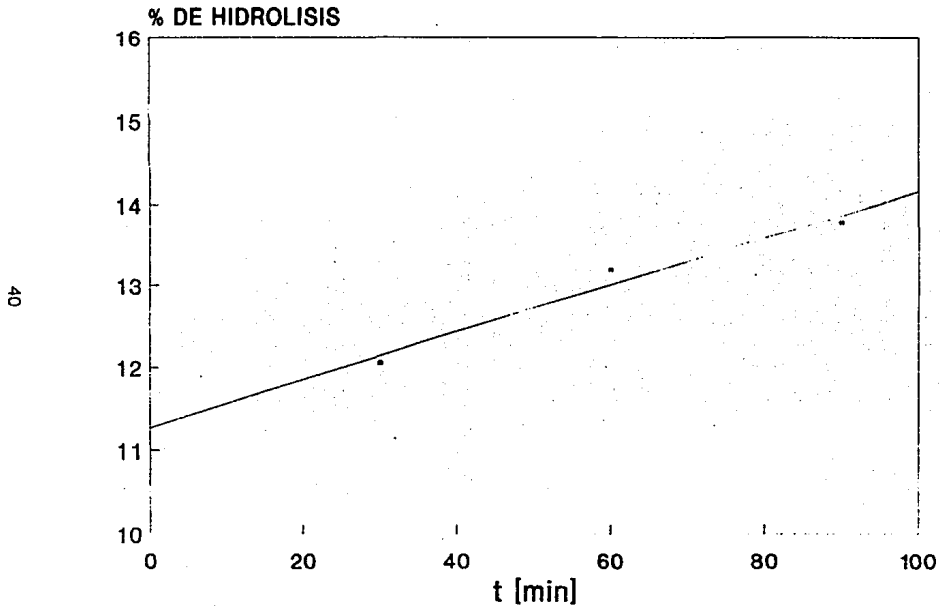
CORRELACION DEL GRADO DE HIDROLISIS



39

Gráfica 2

CORRELACION DEL GRADO DE HIDROLISIS



Gráfica 3

Los terpolímeros obtenidos fueron caracterizados mediante DSC, TGA, Análisis elemental, FTIR, RMN, para determinar su comportamiento térmico, así como su composición y los grupos constituyentes.

3.3.1. Composición del terpolímero EVA-OH.

Al escalar la reacción de hidrólisis a 100 y 150 gramos de EVA, se obtuvieron cuatro diferentes grados de hidrólisis, de los que fueron evaluados dos mediante las dos técnicas anteriormente descritas (TGA y Análisis elemental).

Mediante el análisis por termogravimetría los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9, en donde se reporta la primer pérdida de peso en el material, correspondiente al ácido acético liberado, de la misma forma se reportan las concentraciones para cada uno de los comonomeros, calculados mediante las relaciones másicas y molares correspondientes a la reacción del esquema 1. Es importante señalar que la composición del alcohol vinílico es lo que también se le llama % de hidrólisis.

Muestra	1ª pérdida de peso	% Etileno	% Vinil acetato	% Alcohol Vinílico
EVA-1	20.82	69.16	29.55	1.03
EVA-2	20.41	69.16	29.22	1.62
EVA-3	19.98	69.16	28.61	2.23
EVA-4	14.55	69.16	20.86	9.98

Tabla 9. Composición másica por comonomero de EVA-OH determinada por TGA

Los resultados obtenidos del análisis elemental para las dos muestras analizadas se presentan en la Tabla 10, donde también se muestra la relación $\%_{PO} / \%_{PC}$.

Muestra	% C	% H	% O	% O / % C
EVA-2	77.29	11.61	11.17	0.1445
EVA-4	77.33	12.27	10.40	0.1345

Tabla 10. Contenidos máxicos de dos terpolímeros EVA-OH

La ecuación que se dedujo para poder hacer la interpretación de los resultados obtenidos de análisis elemental del EVA-OH es:

$$Y = (-3 a X - 3 a (1 - X) + 2 (1 - X)) / (3 a - 2) \quad (10)$$

$$X + Y + Z = 1 \quad (11)$$

$$a = \%_pO / \%_pC \quad (12)$$

En donde:

X es la fracción mol de etileno

Y es la fracción mol del acetato de vinilo

Z es la fracción mol del alcohol vinílico

Resolviendo la ecuación 10 se obtiene la fracción mol de cada uno de los componentes del terpolímero, que es transformada a fracción peso aplicando la ecuación 9.

En la Tabla 11 se presentan resumidos los resultados del análisis de la composición obtenidos mediante la ecuaciones 10, 11 y 12, para análisis elemental, así, como mediante termogravimetría.

Muestra	% Etileno		% Acetato de vinilo		% Alcohol vinílico	
	TGA	A.E.*	TGA	A.E.*	TGA	A.E.*
EVA-2	69.16	69.18	29.55	27.27	1.62	3.34
EVA-4	69.16	69.18	20.86	22.99	9.98	7.03

* Análisis elemental

Tabla 11. Concentración de comonomeros en EVA-OH

Debido a que no se presentan grandes diferencias entre las dos técnicas la confiabilidad para TGA es aceptable. Tomando en cuenta que la caracterización mediante TGA tiene la ventaja de la disponibilidad del equipo necesario para la determinación, así como una mayor rapidez se caracterizaron los materiales funcionalizados, así como el EVA, para la estimación de la composición.

3.3.2 Transición Térmica del EVA-OH.

En la Tabla 12 se presentan las temperaturas de fusión, transición vítrea y degradación para los cuatro grados de hidrólisis, así como el porcentaje de sólidos a 500°C.

Muestra	% Hidrólisis	Tg [°C]	Tm [°C]	Td [°C]	% Sólidos a 500 °C
EVA-1	1.03	-15.21	65.12	302	2.7
EVA-2	1.62	-11.50	71.50	300	2.7
EVA-3	2.23	-10.07	72.80	302	1.4
EVA-4	9.98	-8.52	77.07	302	3.9

* T inicial de descomposición determinado por TGA

Tabla 12. Temperaturas de transición vítrea, fusión y degradación del EVA-OH

En la Tabla 12 se observa un aumento en la temperatura de transición vítrea respecto al grado de hidrólisis, esto es posible explicarlo, porque el

terpolímero resultante estará compuesto por polietileno, poliacetato de vinilo y alcohol polivinílico, por lo tanto la temperatura resultante será una intermedia entre la del EVA sin funcionalizar que es -15.60 y el alcohol polivinílico que tiene una T_g de 84.85 °C. Otra de las razones del aumento de la T_g en el material funcionalizado, es el aumento en las fuerzas de interacción del material, por atracciones polares de los grupos hidroxilo, presentes en el EVA-OH.

En cuanto a la temperatura de degradación se observa que no hay prácticamente ningún cambio respecto al grado de hidrólisis, ni comparado con el material sin funcionalizar cuya temperatura inicial de degradación es 303 °C, por lo que se puede concluir que la estabilidad térmica no se ve afectada por la presencia de grupos hidroxilo, ni por la concentración de los mismos en el EVA.

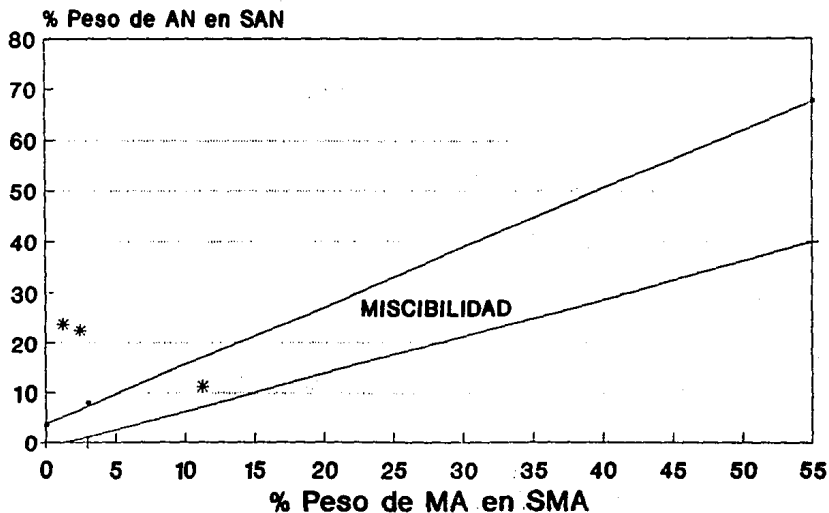
Como conclusión del análisis térmico, la temperatura de transición vítrea está directamente afectada por el grado de hidrólisis del EVA-OH. Mientras que la temperatura de degradación no se ve afectada por la presencia ni concentración de los grupos hidroxilo presentes en EVA-OH.

3.3.2 Análisis espectroscópico del EVA funcionalizado.

Para el caso de FTIR se logran distinguir perfectamente las bandas de mayor interés, como es la banda del grupo O-H de los alcoholes en 3425 cm^{-1} , así como la correspondiente al grupo C-OH en 1126 cm^{-1} , además las señales correspondientes para cada uno de los grupos químicos restantes que se presentan de forma explícita en el espectro de IR 1 y 2, ante tal evidencia se puede decir que sí existe la presencia del grupo hidroxilo.

Pero para ratificar tal aseveración se hizo RMN protónica, en la que se detectó la presencia de etileno, así como del grupo acetato. Pero la banda de mayor interés es la correspondiente a la del alcohol que se presenta en 5.5 ppm. (Ver espectro 7 de RMN en el apéndice).

ZONAS DE MISCIBILIDAD DE SAN/SMA



* Mezclas estudiadas

Gráfica 4

Del análisis espectroscópico se puede decir que hay la evidencia de la presencia del grupo hidroxilo en el material funcionalizado, por lo que se concluye que se hidrolizó parcialmente el grupo acetato de vinilo presente en el EVA.

3.4 Analisis de procesamiento reactivo.

Una vez que se analizaron los datos obtenidos de la caracterización del copolímero funcionalizado, y antes de pasar al análisis del procesamiento, es importante situar a los sistemas SMA/SAN/EVA-OH en el diagrama de miscibilidad SAN/SMA que propone Paul [4]. En la Gráfica 1 del capítulo 1 se presenta dicho esquema, y en la Gráfica 4 de este capítulo se sitúan los sistemas que se trabajaron en el diagrama de miscibilidad. Se puede observar que dos de los sistemas que se trabajaron se encuentran fuera de la zona de miscibilidad. Más, sin embargo, es interesante hacer el estudio de ambos casos para observar el comportamiento de la miscibilidad al agregar un tercer componente que puede ser compatible con uno de los copolímeros.

Una de las principales observaciones que se hacen en el presente estudio es que el torque se ve notablemente abatido en los primeros dos minutos de mezclado con la presencia de EVA hidrolizado, y llega a ser hasta 75% menor al del sistema binario SMA/SAN, con las proporciones correspondientes. Pero a su vez, está también afectado por el grado de hidrólisis.

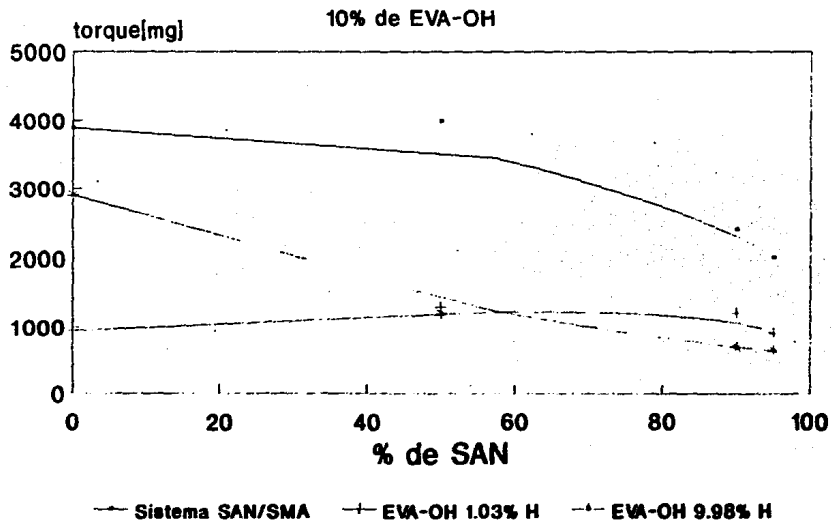
Las variaciones de torque máximo se presentan en la Gráfica 5, mostrándose para el sistema binario SMA/EVA-OH un aumento del torque máximo como función directa del grado de hidrólisis. Esto es posible explicarlo, debido a que con mayor grado de hidrólisis existen más grupos hidroxilo que puedan reaccionar con el anhídrido maléico y este tipo de reacciones propician un aumento en el torque, además, hay que tener presente que no se encuentra otro grupo funcional (como el acrilonitrilo), que pueda interferir en la reacción. En el caso del sistema ternario en donde se presenta el acrilonitrilo con la misma concentración en peso que el anhídrido maléico la variación es menor

que para el sistema binario SMA/EVA-OH, esto es porque no están completamente libres todos los grupos anhídridos, pues, algunos se encuentran bajo atracciones electrostáticas con el acrilonitrilo [4], por lo que no se permite que todos los grupos reaccionen.

Analizando el intervalo en el que el torque es estable (del minuto 7 al minuto 10 de mezclado), los niveles de este se ven notablemente aumentados con altas concentraciones de anhídrido maleico como se muestra en la Gráfica 6. Esto se puede atribuirse entre otros factores a posibles interacciones de tipo entrecruzamiento; mientras que con bajas concentraciones de anhídrido los valores del torque son muy similares a los esperados por una mezcla binaria SAN/SMA. Otro factor que hace que el torque aumente en el intervalo estable, es el incremento en la concentración de grupos hidroxilo, como se muestra en la Gráfica 7. Los resultados obtenidos en las Gráficas 6 y 7 están íntimamente relacionados, ya que al aumentar tanto la concentración de anhídrido como la concentración de grupos hidroxilo el torque en el segmento estable aumentará. Haciendo un análisis de las Gráficas 5, 6 y 7 se observa que el sistema ternario, que tiene variaciones significativas con la presencia del EVA funcionalizado a diferentes grados de hidrólisis, es el correspondiente a las proporciones 45/45/10 respectivamente de SAN/SMA/EVA-OH. En la Gráfica 8 se observa el comportamiento de dicho sistema, donde se nota que el torque en los primeros dos minutos del mezclado disminuye al aumentar el grado de hidrólisis, mientras aumenta la sección del torque estable directamente proporcional al grado de hidrólisis. De la disminución en el torque respecto al grado de hidrólisis se puede decir, que la función del EVA-OH como ayuda de procesamiento se ve favorecida con altos grados de hidrólisis.

Como conclusión del presente análisis se tiene que el EVA funcionalizado actúa como un agente de ayuda en el procesado, tal efecto se ve favorecido con altos grados de hidrólisis. Otra de las conclusiones que se obtienen es que con altas concentraciones de grupos hidroxilo y anhídrido el torque en los últimos minutos de mezclado se aumenta debido a interacciones entre estos grupos.

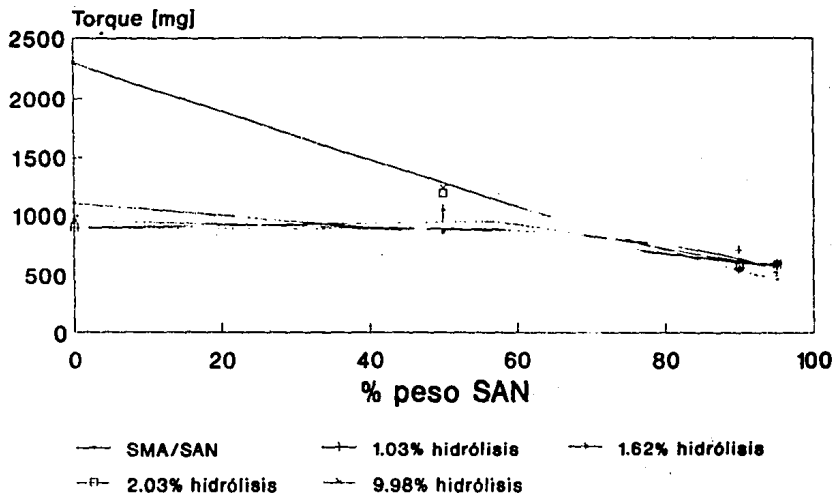
VARIACION DEL TORQUE MAXIMO SAN/SMA/EVA-OH



Gráfica 5

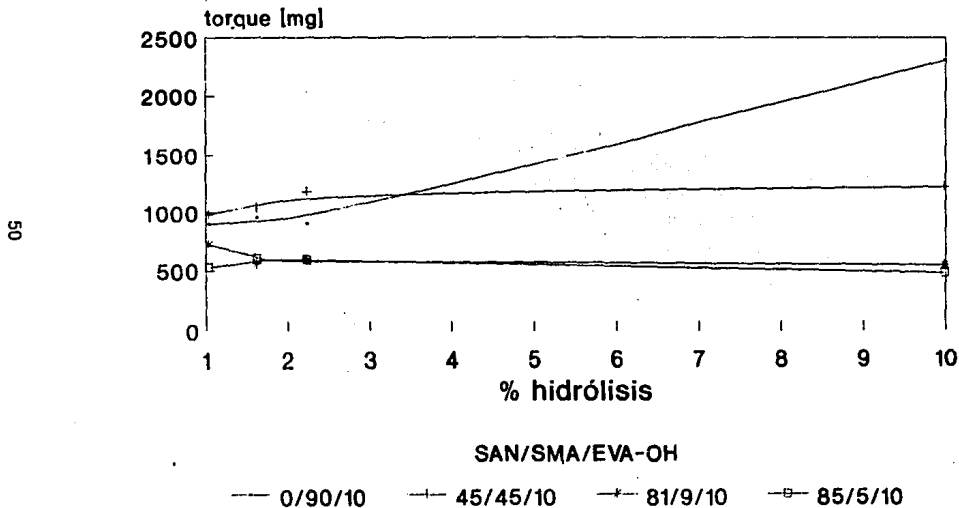
TORQUE ESTABLE

SAN/SMA/EVA-OH(10%)



Gráfica 6

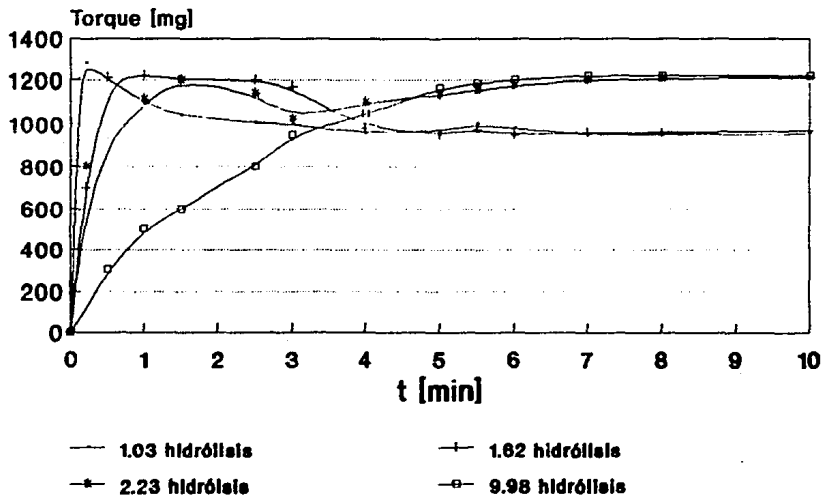
VARIACION DEL TORQUE RESPECTO AL %HIDROLISIS



Gráfica 7

SAN/SMA/EVA-OH

45/45/10



3.5 Análisis térmico de las mezclas.

En la Tabla 13 se presentan los resultados de T_g, obtenidos por DSC para los sistemas más representativos procesados con y sin EVA funcionalizado. En las mezclas ternarias sólo se puede distinguir perfectamente bien una sola T_g, aunque no se excluye la posibilidad que se presenten mas de una pero no se pueden observar con claridad en los termogramas.

Sistema	composición [†]	T _g [°C]
SMA	100	152.08
SMA/EVA-OH (1.03 [*])	90/10	151.29
SMA/EVA-OH (9.98 [*])	90/10	151.83
SMA/SAN	50/50	126.36
SMA/SAN/EVA-OH (1.03 [*])	45/45/10	127.96
SMA/SAN/EVA-OH (9.98 [*])	45/45/10	136.82
SMA/SAN	10/90	109.14
SMA/SAN/EVA-OH (1.03 [*])	9/81/10	112.92
SMA/SAN/EVA-OH (9.98 [*])	9/81/10	110.00
SMA/SAN	5/95	108.14
SMA/SAN/EVA-OH (1.03 [*])	4.5/85.5/10	109.23
SMA/SAN/EVA-OH (9.98 [*])	4.5/85.5/10	110.43

* Grado de hidrólisis

† porcentual en peso

Tabla 13. Temperatura de transición vítrea de las mezclas procesadas

En la mayoría de las mezclas con EVA-OH analizadas sólo se muestra una variación aproximada de 2 °C respecto a los sistemas sin EVA-OH, el sistema que no muestra tal comportamiento es el correspondiente a la

proporción 45/45/10 con 9.98% de hidrólisis, en que muestra un aumento de 10.36 °C. Tal observación puede ser un criterio de miscibilidad en la mezcla. Por otra parte se observa que al incrementar la proporción de SMA la temperatura de transición vítrea de la mezcla es mayor, pues se ve desplazada hacia la Tg del SMA.

Es importante hacer la observación de que los sistemas ternarios que no muestran variación, son los que están realizados en el intervalo de inmiscibilidad de las mezclas SMA/SAN.

En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos mediante termogravimetría, la temperatura de degradación que se reporta es la inicial y se presentan en bloques los sistemas para una mejor visualización de los efectos del EVA funcionalizado.

Sistema	composición ⁺	T _d [°C]
SMA	100	291.77
SMA/EVA-OH (1.03°)	90/10	274.86
SMA/EVA-OH (9.98°)	90/10	267.47
SMA/SAN	50/50	296.52
SMA/SAN/EVA-OH (1.03°)	45/45/10	318.39
SMA/SAN/EVA-OH (9.98°)	45/45/10	300.50
SMA/SAN	10/90	336.18
SMA/SAN/EVA-OH (1.03°)	9/81/10	329.49
SMA/SAN/EVA-OH (9.98°)	9/81/10	314.87
SMA/SAN	5/95	346.92
SMA/SAN/EVA-OH (1.03°)	4.5/85.5/10	334.34
SMA/SAN/EVA-OH (9.98°)	4.5/85.5/10	327.76

* Grado de hidrólisis

+ porcentual en peso

Tabla 14. Temperatura de transición vítrea de las mezclas procesadas

De la Tabla 14 se puede observar que la estabilidad térmica de las mezclas se ve favorecida con altas concentraciones de SAN, en tanto, la presencia del EVA funcionalizado actúa como un factor para disminuir la estabilidad térmica de la mezcla ternaria, en especial cuando se encuentra en el intervalo de inmiscibilidad. Lo anterior no ocurre cuando las concentraciones en peso de SAN y SMA son las mismas, donde, por el contrario, se observa un aumento en la temperatura de degradación.

Como conclusión del análisis térmico de las mezclas analizadas, se tiene que las proporciones más adecuadas para trabajar sistemas SAN/SMA/EVA funcionalizado son 45/45/10 con altos grados de hidrólisis, pues se observa que existe un aumento en la T_g que puede ser un criterio de miscibilidad en el sistema. Además, la mezcla anterior tiene mejores propiedades térmicas que la mezcla binaria SAN/SMA con las proporciones correspondientes.

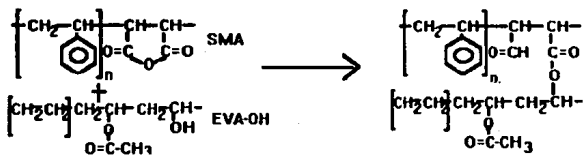
3.6 Análisis de las mezclas procesadas por FTIR.

En las Gráficas 9 y 10 se presentan de forma esquemática la relación existente entre la variación de las intensidades de absorbanza causadas por la desaparición de los grupos C-OH de alcoholes secundarios que se presenta en 1156 cm^{-1} , con relación al aumento en grupos C=O para ester alifático que se presenta en 1736 cm^{-1} para los sistemas analizados con los dos grados de hidrólisis estudiados, en el esquema 2 se puede observar la reacción que está propuesta para el sistema SMA/EVA-OH.

Como se observa en las Gráficas 9 y 10, existe una gran desaparición de los grupos hidroxilo, a medida que disminuye la proporción de SAN en la mezcla esto quiere decir que con altas concentraciones de SAN se ve poco favorecida la reacción entre el anhídrido maleico y el alcohol. Lo anterior está de acuerdo con el análisis de torque estable en el que se nota un aumento del mismo a medida que la concentración de SAN es menor.

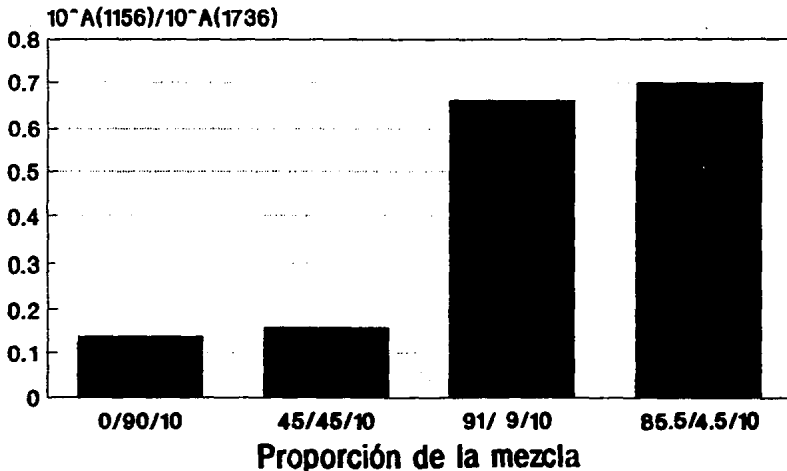
En el caso de las mezclas de SMA/EVA-OH con los dos diferentes grados de hidrólisis la señal correspondiente al grupo C-OH, prácticamente desaparece de la misma forma que en la mezcla ternaria trabajada en la zona de miscibilidad. Para las mezclas fuera del intervalo de miscibilidad sólo existen pequeñas variaciones en el cociente de intensidades de absorbanza. Ante tal evidencia se puede decir que la reacción entre los grupos de anhídrido maleico e hidroxilo es propicia con bajas o nulas concentraciones de SAN.

En el esquema 2 se presenta la reacción propuesta entre el SMA y el EVA-OH.



Esquema 2. Reacción entre SMA y EVA-OH

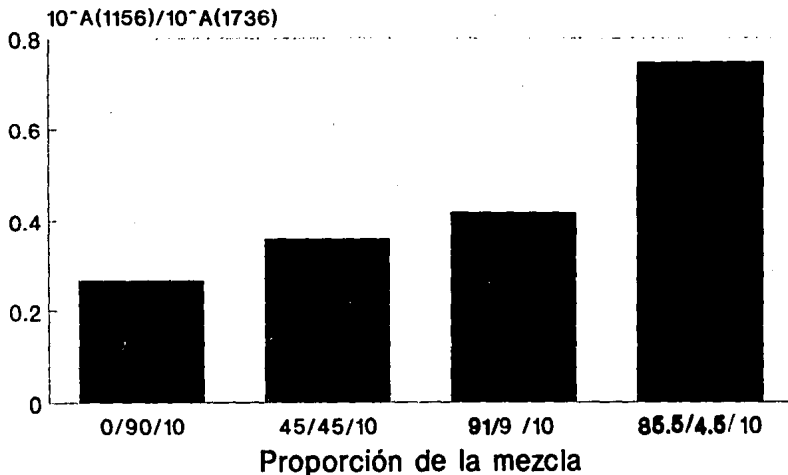
Análisis por FTIR de las mezclas SAN/SMA/EVA-OH EVA hidrolizado al 1.03%



Gráfica 9

Análisis por FTIR de las mezclas SAN/SMA/EVA-OH EVA hidrolizado al 9.98%

58



Gráfica 10

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

CONCLUSIONES:

Durante la investigación se obtuvo el terpolímero etilen-acetato de vinilo-alcohol polivinílico (EVA-OH) mediante la hidrólisis parcial del copolímero etilen-acetato de vinilo (EVA), desde 1 % hasta 10% de hidrólisis, aproximadamente. La estabilidad térmica del terpolímero no se vió significativamente afectada con la presencia del grupo hidroxilo, ni con la concentración del mismo. En cuanto a la temperatura de transición vítrea, sí está directamente influenciada por la concentración de grupos hidroxilo.

Una de las funciones que realizó el EVA-OH en el procesamiento reactivo de las mezclas, fue como ayuda de procesamiento, logrando abatir hasta 75 % el torque máximo respecto a la mezcla SAN/SMA correspondiente. Tal función se ve directamente favorecida por el grado de hidrólisis.

En las mezclas ternarias SAN/SMA/EVA-OH el acrilonitrilo interfiere en la reacción entre el anhídrido maléico y el alcohol, por lo que no es conveniente trabajar con altas concentraciones de SAN.

Es recomendable trabajar la mezcla ternaria dentro de la ventana de miscibilidad de los copolímeros de estireno, debido a que mediante el presente estudio se dan las evidencias que en ese intervalo se puede lograr la miscibilidad de la mezcla ternaria. Dichas evidencias son el aumento de la temperatura de transición vítrea, hasta 10 °C, así como la disminución notable de la señal correspondiente al grupo C-O de un alcohol primario, en el espectro de infrarrojo de la mezcla ternaria. Además, se presenta un aumento en la temperatura de degradación del sistema ternario, con respecto a la mezcla binaria de los copolímeros de estireno. Aunado a las evidencias de la caracterización fisicoquímica, se presentó en la mezcla SAN/SAM/EVA-OH con las proporciones 45/45/10 un aumento del torque estable proporcional al grado de hidrólisis del EVA, lo cual indica interacción química entre los grupos hidroxilo y anhídrido.

Finalmente, se puede concluir que la miscibilidad del sistema SMA/SAN/EVA-OH se presentó en la mezcla con las siguientes proporciones 45/45/10 respectivamente con 10% de grado de hidrólisis.

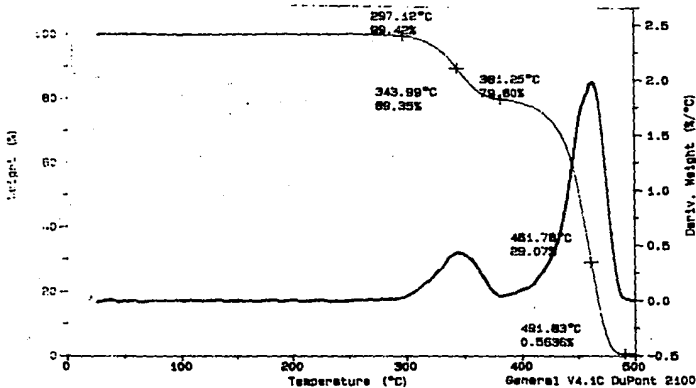
Apéndice 1

TERMOGRAMAS Y ESPECTROS DE INFRARROJO Y RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Sample: EVA G. H. O.M. 0302
 Size: 12.6440 mg
 Method: O. MANERO
 Comment: ATM. DE N2

TGA

File: A: EVAGHOM.313
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 12-Aug-93 12:56

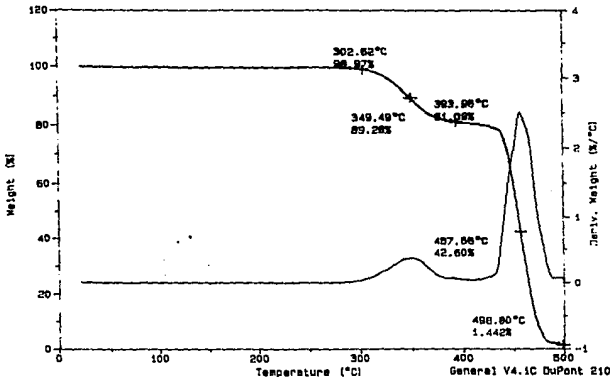


Termogramal. Temperatura de degradación del EVA.

Sample: EVA20% G. H. O.M. 0302
 Size: 11.3000 mg
 Method: D. MANERO
 Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL. 5°/MIN

TGA

File: A: EVAGHOM.350
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 19-Aug-93 08:34

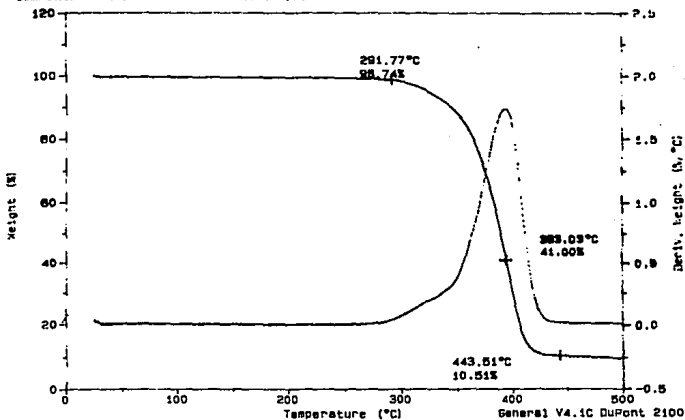


Termograma 2. Temperatura de degradación del EVA-UH (9.98 % hidrólisis)

Sample: SMA S.H.O.M. 0302
 Size: 13.0600 mg
 Method: D. MANERO
 Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL. 10*/MIN

TGA

File: A: SMASHOM.394
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 25-Aug-93 13: 48

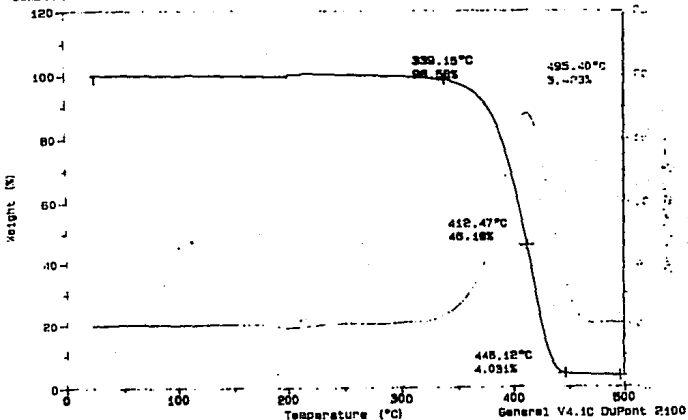


Termograma 3. Temperatura de degradación del SMA.

Sample: SAN S.H. O.M. 0302
 Size: 10.8810 mg
 Method: D. MANERO
 Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL. 10*/MIN

TGA

File: A: SANSHOM.373
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 18-Aug-93 08: 52

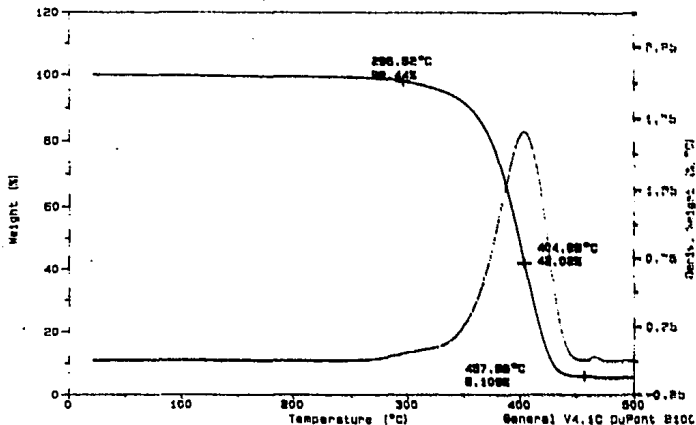


Termograma 4. Temperatura de degradación del SAN.

Sample: M-9 G.H.O.M.0302
 Size: 13.9040 mg
 Method: D. MANERO
 Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL.10*/MIN

TGA

File: A:M 76MOM.417
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 31-AUG-93 11:17

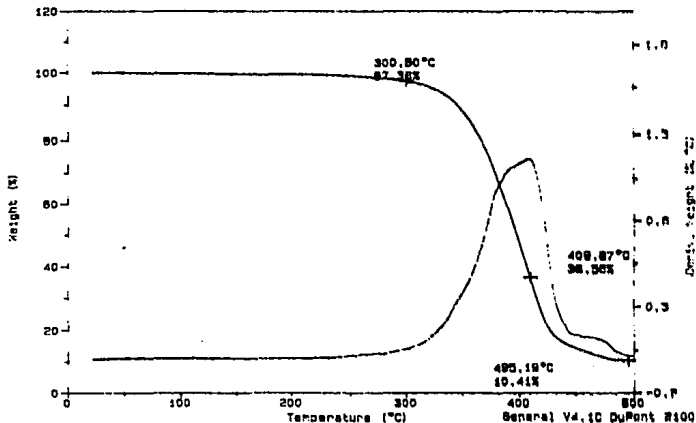


Termograma 5. Temperatura de degradación de la mezcla SMA/EVA-OH (9.98 % hidrólisis), 90:10

Sample: M-10 G.H.O.M.0302
 Size: 12.9180 mg
 Method: D. MANERO
 Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL.10*/MIN

TGA

File: A:M-10Q:04.358
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 15-AUG-93 11:24

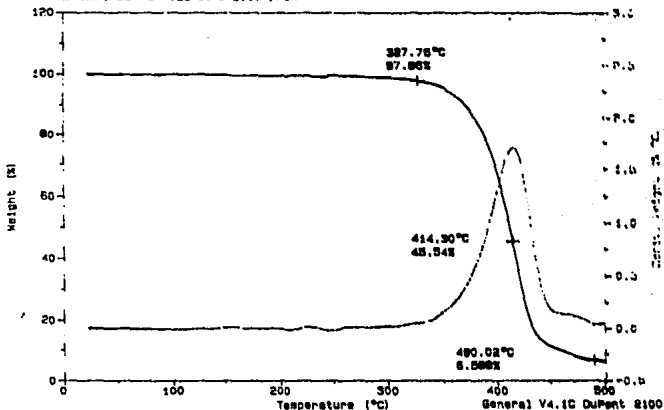


Termograma 6. Temperatura de degradación de la mezcla SAN/SMA/EVA-OH (9.98 % hidrólisis), 45:45:10

Sample: M-20 G.H.O.M.0302
 Size: 9.4160 mg
 Method: O.MANERO
 Comment: ATM. DE N2 VEL DE CAL.10°/MIN

TGA

File: A:M-20G.H.O.M.0302
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 17-Aug-83 10:18

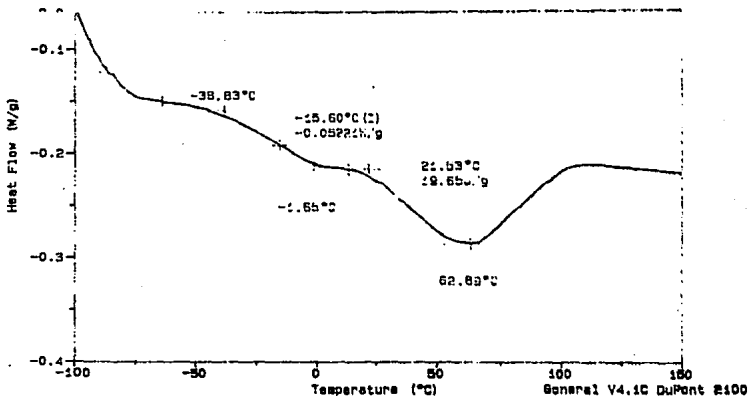


Termograma 7. Temperatura de degradación de la mezcla SAN/SMA/EVA-OH 85.5/4.5/10(9.98 % hidrólisis)

Sample: EVA G. H. O. M. 0302
 Size: 26.1000 mg
 Method: O.MANERO
 Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°C/MIN

DSC

File: A:EVA-OH-OM.114
 Operator: CARMEN VAZQUEZ
 Run Date: 28-Jun-83 11:44

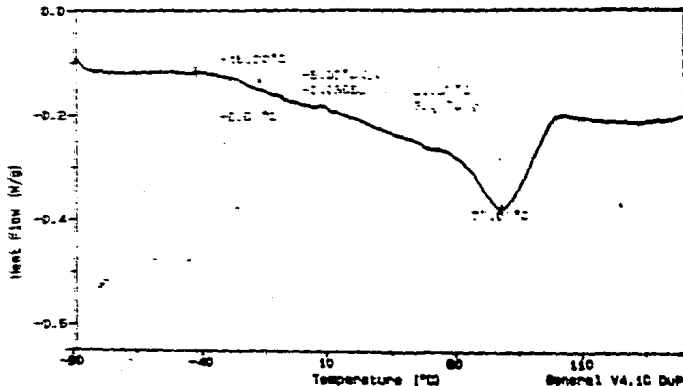


Termograma 8. Temperatura de fusión y transición vítreica del EVA

Sample: E-80 2A CORRIDA S.M. O.M. 0302
Size: 4.8000 mg
Method: D. RAMERO
Comment: ATM. DE NR. VEL. DE CAL. 10°/MIN

DSC

File: C:\E-80\0302.478
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 27-Sep-83 08:34

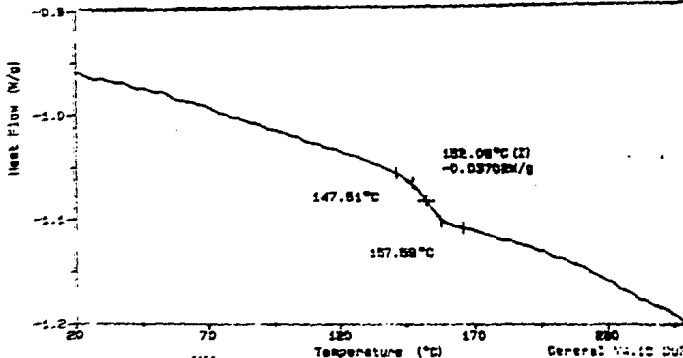


Termograma 9. Temperatura de fusión y transición vítrea del EVA-OH con 9.98 % de hidrólisis

Sample: M-1 S.M.O.M. 0302
Size: 10.8000 mg
Method: D. RAMERO
Comment: ATM. DE NR. VEL. DE CAL. 10°/MIN

DSC

File: C:\M-1\0302.389
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 28-Aug-83 12:24



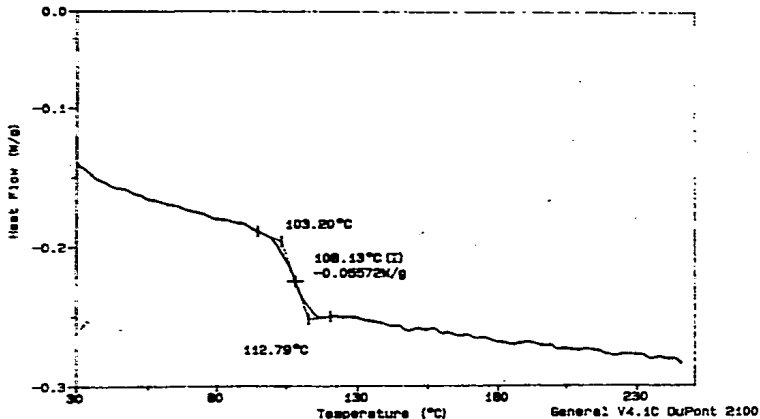
Termograma 10. Temperatura de transición vítrea del SMA

Sample: SAN
Size: 19.2000 mg
Method: D. MANEND
Comment: ATN. DE NR VEL. DE CAL. 10°/MIN

S.H.O.K. 0302

DSC

File: A:CSANZAGHOM.390
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 25-Aug-83 10:58



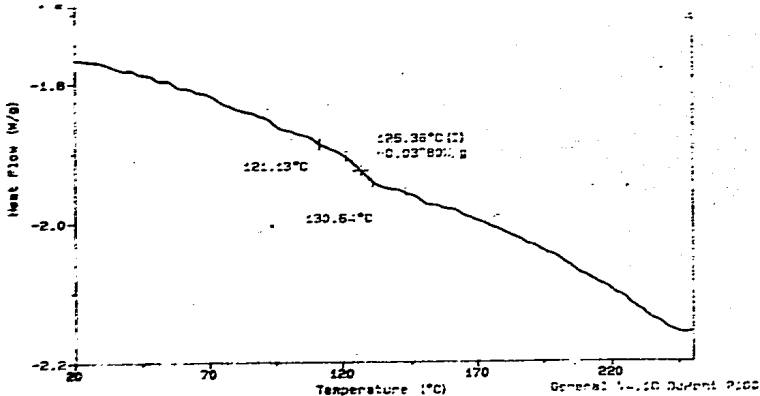
Termograma 11. Temperatura de transición vítrea del SAN

Sample: Y-S
Size: 5.2000 mg
Method: D. MANEND
Comment: ATN. DE NR VEL. DE CAL. 10°/MIN

S.H.O.K.0302

DSC

File: A:Y-SCHEN.411
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 31-Aug-83 09:08



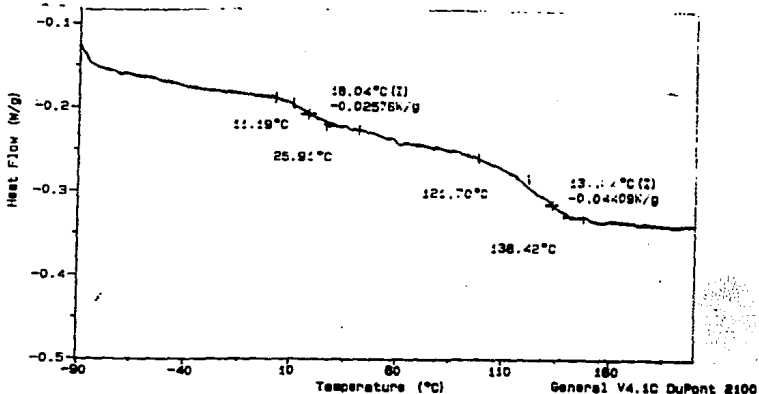
Termograma 12. Temperatura de transición vítrea de la mezcla SMA/EVA-OH (9.98 % hidrólisis), 90:10

Sample: N-10 PSE
Size: 4.9000 mg
Method: O. MANERO
Comment: ATM. DE R2 VEL. DE CAL. 10°/MIN

S.N.O.M.0302

DSC

File: C:\N-10\NOM.441
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 18-Sep-83 08:52

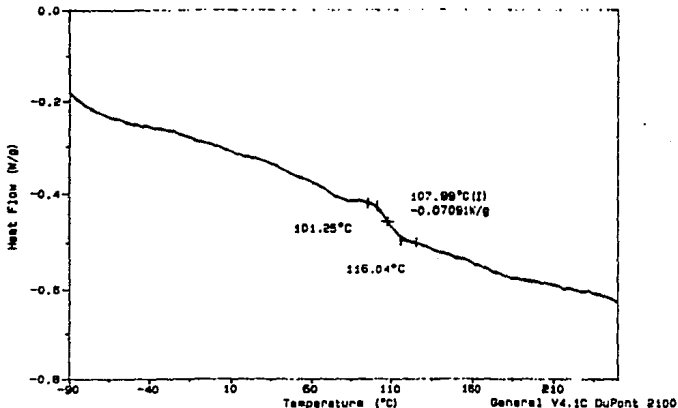


Termograma 13. Temperatura de transición vítrea de la mezcla SAN/SMA/EVA-OH (9.98 % hidrólisis), 45:45:10

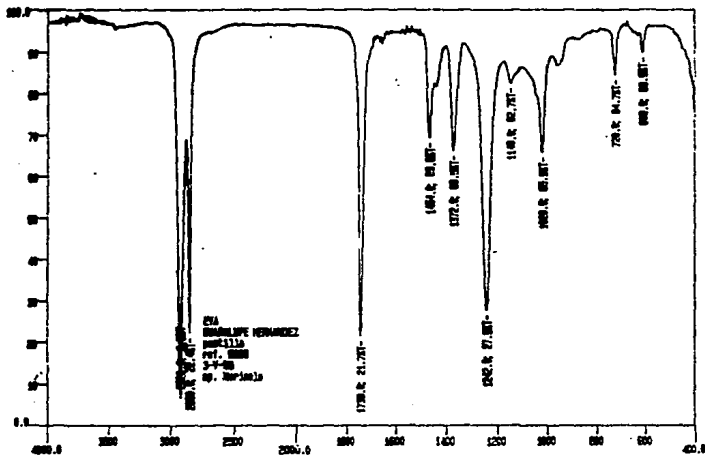
Sample: N-18 PSE SCALEN. S.N.O.M.0302
Size: 4.1000 mg
Method: O. MANERO
Comment: ATM. DE R2 VEL. DE CAL. 10°/MIN

DSC

File: C:\N-18\NOM.445
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 18-Sep-83 12:29

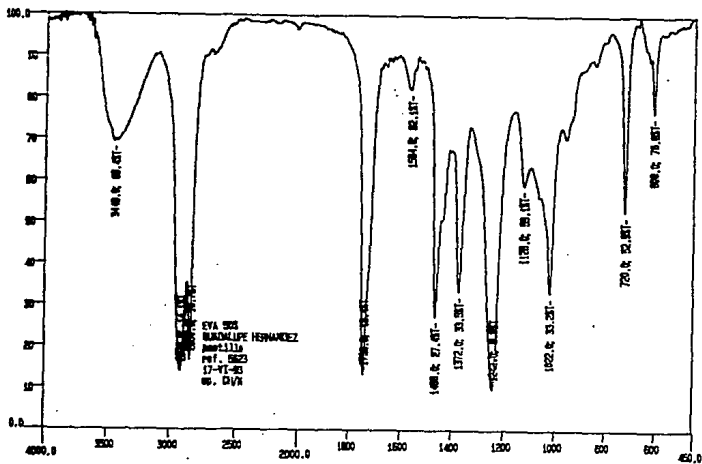


Termograma 14. Temperatura de transición vítrea de la mezcla SAN/SMA/EVA-OH (9.98 % hidrólisis), 85.5:4.5:10

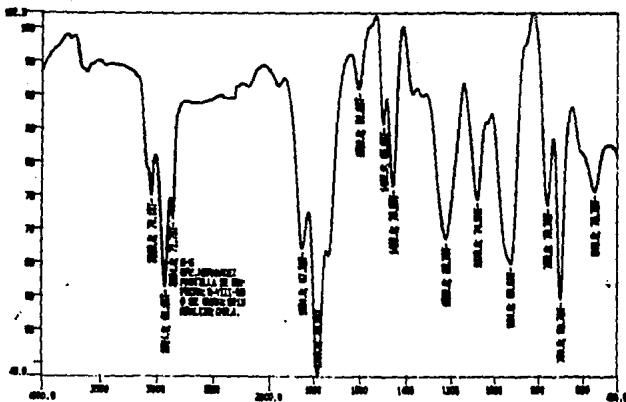


cm-1

Espectro 1. Espectro de IR del EVA

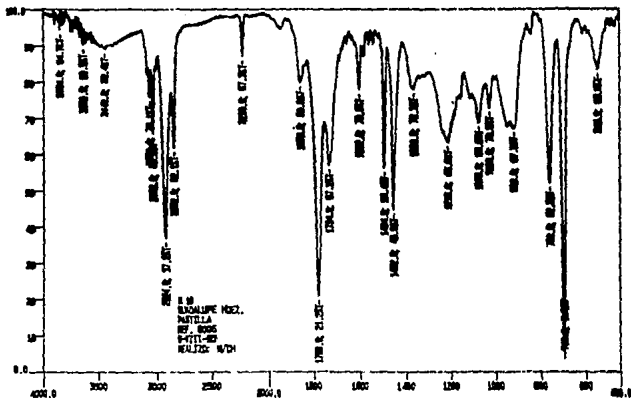


Espectro 2. Espectro de IR del EVA-OH (9.98 % de hidroxilo)



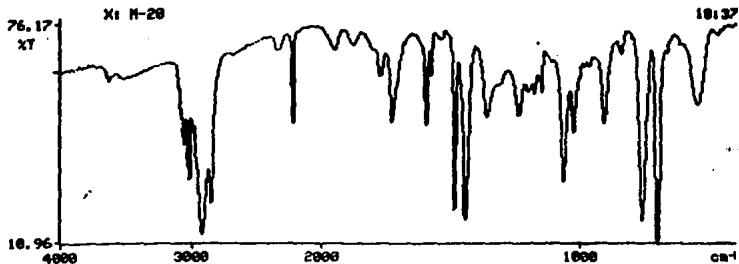
0-1

Espectro 3. Espectro de IR de la mezcla SMA/EVA-OH, 90:10(9.98 % hidrólisis)



0-1

Espectro 4. Espectro de IR de la mezcla SAN/SMA/EVA-OH, 45:45:10 (9.98 % hidrólisis)

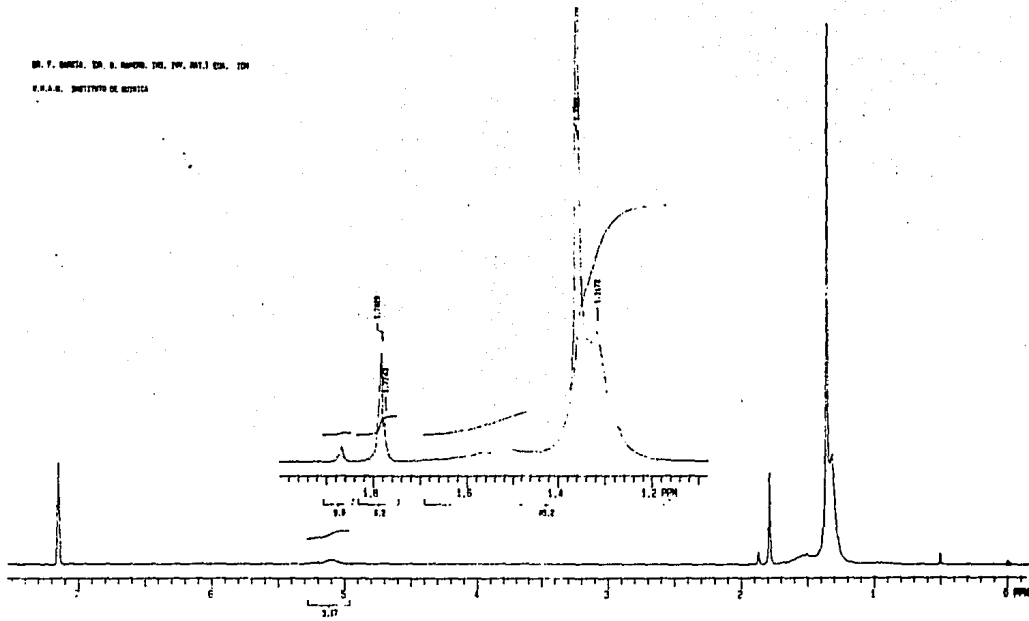


Espectro 5. Espectro de IR de la mezcla SAN/SMA/EVA-OH, 85.5:4.5:10 (9.98 % hidrólisis)

DR. F. GARCIA, DR. G. RAMIRO, DR. P. MATEO, DR. J. DIAZ

I.N.I.A.S. INSTITUTO DE QUIMICA

71



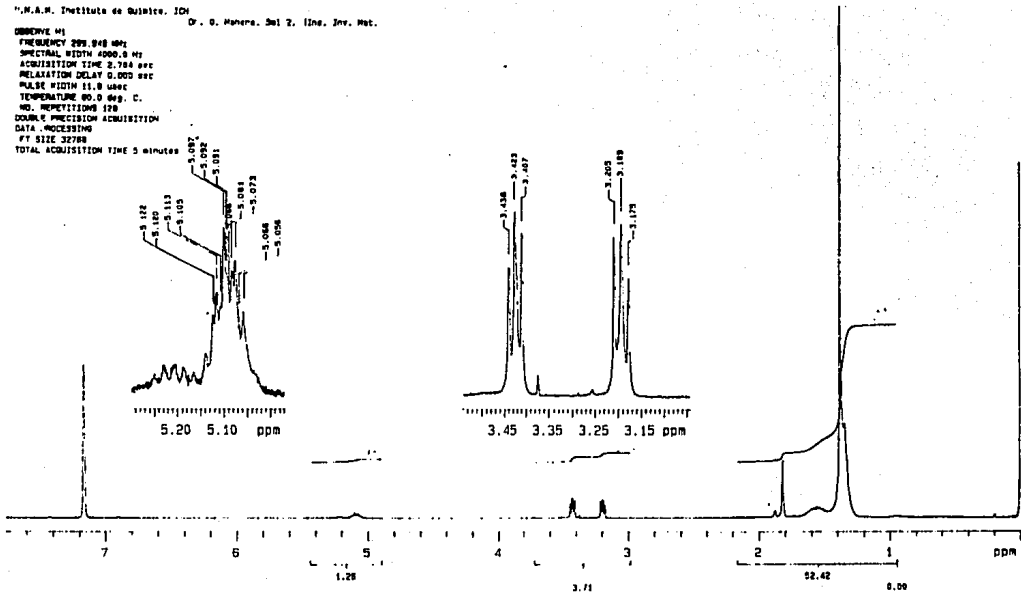
Espectro 6. Espectro de RMN del EVA

"M.A.M. Instituto de Químico. ICH

Dr. G. Herrera, Sol 2. (Ino. Inv. Mat.

OBSERVE M1

FREQUENCY 299.848 MHz
SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
ACQUISITION TIME 2.784 sec
RELAXATION DELAY 0.000 sec
PULSE WIDTH 11.0 usec
TEMPERATURE 80.0 deg. C.
NO. REPETITIONS 128
SCAN & PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
FT SIZE 32788
TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



Espectro 7. Espectro de RMN del EVA-OH (9.98 % hidrólisis)

Apéndice 2

TABLA DE ABREVIATURAS

AN	Acrilonitrilo
CP	Capacidad calorífica
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTA	Análisis Térmico diferencial
DTG	Derivada termogravimétrica
EGA	Detección de emisión de gases
EGD	Análisis de emisión de gas
EVA	Etilen-acetato de vinilo
EVA-OH	Etilen-acetato de vinilo-alcohol vinílico
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
IR	Infrarrojo
MA	Anhidrido maleico
P	Presión
PVC	Policloruro de vinilo
RMN	Resonancia magnética nuclear
S	Entropía
SAN	Estireno-acrilonitrilo
SMA	Estireno-anhidrido maleico
T	Temperatura
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Termogravimetría
Tm	Temperatura de fusión
V	Volumen

BIBLIOGRAFIA:

1. Ureta B., E. Polímeros, Ed. Limusa. México, 1989.
2. Winding, C. *Polymeric Materials*. Mc Graw-Hill. USA, 1961
3. Mock, G. N. *Polymer Blends*, Enciclopedia of Polymer Science, Vol. 12. John Wiley & Sons. 2a Ed. USA, 1987.
4. Kim, J. H.; Barlow, J. W. and Paul, D. R. Interactions in SMA-SAN Blends. *J. of Polymer Sci. Part B. Polymer Physics*. 20, 223-244 (1989).
5. Maruta, J.; Ougizawa, T and Inoue, T. LCST- Type Phase Behaviour and Extremely Slow Demixing Phenomenon in Polymer Blends. *Polymer*. 29, 2056-2060 (1988).
6. Olabisi, O and Robeson, L. *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press. USA, 1979.
7. Ballegoie, P. *Modification of Material Properties of Several Immiscible Polymer System by in Situ Compatibilization and Reactive Extrusion Processes*. University of Waterloo, Ontario, 1988.
8. *Blends*. *J. Macromoleculas*, 7, 251-260. 1972.
9. Gabriel, C. *Compatibilizers: The Secret Glue Binding New Alloys*. *Plastics Technology*. 35, 67-75 (1989).
10. Padwa, A. *Compatibilized Blends of Polyamide-6 and Polyethylene*. *Polymer Eng. Sci.* 32, 1703-1710 (1992).
11. Park, I; Barlow, J and Paul, D. *The In Situ Reactive Compatibilization of Nylon- 6/ Polyestyrene Blends Using Anhydride Functionalized Polyestyrenes*. *J. of Polymer Sci. Part B. Polymer Physics*. 30, 1021-1033 (1992).
12. Takeda, Y; Paul D. *Morphology of Nylon-6 Blends with Styrenics Polymers*. *J. of Polymer Sci. Part B. Polymer Physics*. 30, 1273-1284 (1992).
13. Molnár, A and Eisenberg, A. *Compatibilization of Nylon 6 and Polyestyrene Through the Funtionalization of Polyestyrene*. *Polymer Comunication*. 32, 370-373 (1991).

14. Kim, J; Keskkula, H. and Paul, D. Toughening of SMA Copolymers with an SAN-Graft Rubber. *J. of Appl. Polymer Sci. Part B. Polymer Physics*, 40, 183-201 (1990).
15. Biesenberger, J. and Gogos, C. , Reactive Polymers Processing. *Polymer Eng.Sci.*, 20, 838-842 (1980).
16. Tzoganakis, C. Reactive Extrusion of Polymers: A Review. *Advances in Polymer Technology*, 9, 321-330 (1989).
17. Markham, R. Introduction to Compatibilization of Polymer Blends. *Advances in Polymer Technology*, 10, 231-236 (1990).
18. Rabek, J. Experimental Methods in Polymer Chemistry, Physical Principles and Applications. John Wiley & Sons. USA, 1980.
19. Maddlant, W. Chemical Analysis. Vol 19 Thermal Methods of Analysis, 2a Ed. Interscience Publications. USA, 1974.
20. Flynn J. H. Thermal Analysis. Encyclopedia of polymer Science. Supplement. John Wiley & Sons. 2a Ed. USA, 1987.
21. Hu, J., Lindt G. and Lamba , M. Transesterification Reactions of Poly (Ethylene- co-Vynil Acetate) with Alcohols: A Kinetics Study in Solution and the Bulk. *J. of Appl. Polymer Sci.* 43, 1039-1044(1992).
22. Lamba, M. and Druz J. Transesterification Reactions in Molten Polymers from New Polymeric Materials. Science Press. Great Britain, 1987.
23. Barbicci, R. and Benvenuti, M. Synthesis of Two Novel Heparinizable Polymeric Materials starting from an ethylene/Vinyl Alcohol/Vinil Acetate Terpolymer. *Makromol. chem.* 193, 2979-2988 (1992).
24. Xanthos, M. Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing. *Polymer eng. Sci.* 131, 929-935 (1991).
25. Gabriele C. Advances Reported in Alloying and Compatibilization. *Plastics Technology* , 37, 53-60 (1991).
26. Gabriele C. New Technology in Alloying, Compatibilizers & Reactive Compounding. *Plastics Technology*, 36 , 25-30 (1990).
27. Daniliuc, L. Intermolecular interactions in blends of polyvinyl alcohol with polyacrylic acid. *European Polymer Journal*, 28, 1365-1371(1992).
28. Curry, John and Andersen Paul. Controlling Crosslink Density of Correactive Polymers in an Extruder Reactor. *Advances in Polymer Technology.* 11, 1-3 (1992).
29. Addonizio, M.; D'Orazio, L. and E. Martuscelli. Influence of Molecular Structure and Composition of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers on

Morphology and Tensile elastic Behaviour of Injection Moulded Samples of polyamide 6 based blends. *Polymer*, 32, 109-120 (1991).

30. Rubin, I. Handbook of Plastics Materials and Technology. John Wiley & Sons. USA, 1990.

31. Berghaus, U. und Michaeli W. Stand der Entwicklung der Reaktiven Extrusion. *Kunststoffe*, 81, 479-485 (1991).

32. Merrit, W. Instrumental Methods of Analysis. 5th Ed. Van Nostrand. USA, 1974.

33. Niederl, J. and Sozzi, J. Microanálisis Elemental Orgánico. 2a Ed. Buenos Aires, 1958.