



115  
20j

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

MODIFICADORES ACRÍLICOS DE IMPACTO  
PARA PVC

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A ;

GABRIEL REYES OSORIO



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis esta 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.

El jurado asignado para esta Tesis esta integrado por: .

**Presidente:** Prof. PALACIOS ALQUISIRA JOAQUIN

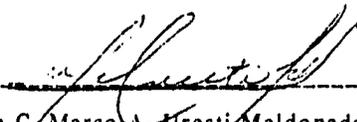
**Vocal:** Prof. GUZMAN DE LAS CASAS CARLOS

**Secretario:** Prof. URESTI MALDONADO MARCO ANTONIO

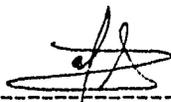
**1er. suplente** Prof. MANERO BRITO OCTAVIO

**2do. suplente** Prof. CASSAIGNE HERNANDEZ MARIA DEL ROCIO

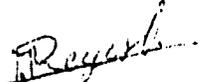
El presente trabajo se desarrollo en el Laboratorio de Polimeros del Dpto. de Ingenieria Quimica, Facultad de Quimica, UNAM.

  
-----  
M.en C. Marco A. Uresti Maldonado

Aseror de Tesis

  
-----  
Ing. Alberto Alvarez Zavala

Supervisor Técnico

  
-----  
Gabriel Reyes Osorio

Susteniante

*DEDICO ESTA TESIS A:*

*MIS PADRES:*

*Sr. Alejandro Reyes Cruz*

*Sra. Antonia Osorio González*

*Por su valioso apoyo, al enseñarme a desarrollar un gran espíritu de lucha y para llegar a ser un Profesional.*

*Mi hermana: Rosa María, pues gracias a su apoyo pude lograr esta meta.*

*Mis hermanos: Heriberto(†), Juan, Alejandro, Matín M., Marco A., Jesús y Miguel*

*Mis sobrinos(as): Patricia, Alejandra, Mónica, Guadalupe, Wendy, Ma. de Jesús, Alitzel, Martín A. y Marco A.*

*La familia Jiménez García: Antonia, Dolores, Arturo y Sujey.*

*Mis Amigos: Odette, Guillermo, Ariadna, Gerardo, Juan M., Eunice, Noé, Margarita, y Lorena.*

*Toda la familia polimérica del "213-E".*

## **AGRADECIMIENTOS:**

*A la Universidad Nacional Autónoma de México.*

*Al Profesor M. C. Marco A. Uresti M. por su gran amistad, apoyo y consejos durante el desarrollo y dirección de esta Tesis.*

*Al M. C. Alberto Alvarez Zavala por el Apoyo y asesoría técnica.*

*A los Profesores: Dr. Joaquin Palacios Alquisira y M. C. Carlos Guzman de las Casas, por el tiempo dedicado a la revisión de la presente tesis y por sus comentarios.*

*A la Maestra Luz María Ruiz Flores por su ayuda en los análisis térmicos.*

*A la M. en I. Alicia del Real López y a la I.Q. Margarita Estela Renteria Montañez por su ayuda con la Microscopia Electrónica.*

*A la Q. Carmen Leticia Peza Ledesma por su ayuda en los análisis de Infrarrojo.*

*Al I.Q. Fernando Anaya Vera por su apoyo y comentarios.*

## **INDICE**

### **CAPITULO I**

1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	4

### **CAPITULO II**

2 Generalidades	5
2.1 Poli(cloruro de vinilo) ó PVC.	5
2.1.1 Propiedades Físicas y Químicas como resina.	6
2.1.2 Morfología de las partículas de PVC.	9
2.1.3 Peso Molecular.	10
2.1.4 Gravedad específica.	12
2.1.5 Estabilidad térmica.	12
2.1.6 Propiedades eléctricas.	14
2.2 Modificadores de Impacto.	14
2.2.1 Clasificación general.	15
2.2.2 Requerimientos de Funcionamiento al Impacto para PVC.	16
2.2.3 Efecto de la estructura modificadora en la propiedades de PVC.	18
2.2.4 Mecanismo de la modificación de Impacto.	23
2.2.4.1 Pruebas de Impacto ranurado.	23
2.2.5 Mecanismos de Tenacidad en PVC.	25
2.3 Partículas Nucleo-Coraza.	28
2.3.1 Partículas estructuradas.	28

2.3.2 Factores que influyen en la morfología.	31
2.4 Polimerización en Emulsión.	32
2.4.1 Conceptos generales.	32
2.4.2 Mecanismos de Polimerización.	36
2.4.3 Teoría de HARKINS.	38
2.4.4 Teoría de SMITH y EWART.	41
2.5 Caracterización de polímeros.	46
2.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).	46
2.5.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN-H <sup>+</sup> ).	50
2.5.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	53
2.5.4 Índice de Fluidez del Material Fundido	54
2.5.5 Prueba de Impacto Izod	55
2.5.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	56
2.6 Miscibilidad entre PVC y PMMA.	57
2.6.1 Parámetros de Solubilidad.	57
2.6.2 Compatibilidad entre PVC y PMMA	60

### **CAPITULO III**

3. Desarrollo Experimental.	64
3.1 Síntesis de Copolímeros Nucleo-Coraza.	64
3.2 Caracterización de los Polímeros.	69
3.3 Preparación de compuestos de PVC.	70
3.4 Preparación de muestras para probar Impacto.	71
3.5 Pruebas de Impacto IZOD.	71
3.6 Índice de Fluidez (MFI)	71

## **CAPITULO IV**

<b>4. Análisis y Discusión de Resultados</b>	<b>73</b>
<b>4.1 Resultados de la caracterización de copolímeros y compuestos de PVC</b>	<b>73</b>
4.1.1 Tamaño de Partícula y Conversión	73
4.1.2 Espectroscopia RMN	74
4.1.3 Espectroscopia IR	74
4.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido	76
4.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión	77
4.1.6 Resistencia al Impacto	81
4.1.7 Índice de Fluidéz	81
<b>4.2 Análisis y Discusión</b>	<b>84</b>
4.2.1 Tamaño de partícula y conversión	84
4.2.2 Espectroscopia RMN	85
4.2.3 espectroscopia IR	85
4.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido	85
4.2.5 Microscopía Elactronica de Transmisión	86
4.2.6 Resistencia al Impacto	86
4.2.7 Índice de Fluidéz	87
<b>4.3 Discusión</b>	<b>87</b>

## **CAPITULO V**

<b>5. Conclusiones.</b>	<b>90</b>
-------------------------	-----------

<b>BIBLIOGRAFIA</b>	92
<b>APENDICE A</b>	96
<b>APENDICE B</b>	101
<b>APENDICE C</b>	106
<b>APENDICE D</b>	111
<b>APENDICE E</b>	115

## **CAPITULO I.**

### ***1.1 Introducción.***

El poli(cloruro de vinilo), conocido comercialmente como PVC, es el producto de la polimerización del monómero de cloruro de vinilo (VCM), la cual lleva a cabo mediante una reacción via radicales libres promovida por peróxidos. Es una resina termoplástica lineal, en la cual los átomos de cloro provocan un aumento en la atracción entre cadenas, lo que le proporciona al polímero un incremento en la dureza y rigidez. Por lo general los polímeros de PVC se comercializan en forma de polvo blanco, que después de ser formulados con ingredientes auxiliares, se convierten en una gran variedad de productos plásticos, a través de diferentes procesos como son: extrusión, inyección, soplado, etc.

Debido a la pobre estabilidad térmica del PVC como resina se han desarrollado, para hacer posible su procesado, técnicas de mezclado y el uso de aditivos como: estabilizadores, plastificantes, cargas, lubricantes, etc. Estos aditivos son un gran número de compuestos químicos, generalmente de moléculas pequeñas.

Las propiedades físicas y la procesabilidad de estos aditivos se combinan con las propiedades de la matriz de PVC, para mejorar su procesado y/o cubrir las especificaciones requeridas.

El PVC, muestra un excelente balance de propiedades, en particular transparencia, buena resistencia mecánica y baja inflamabilidad.

Las presentaciones comerciales del poli(cloruro de vinilo) son:

- a) **Resina:** polímero puro, no procesable por si solo, la cual es la base para elaborar compuestos de PVC.
- b) **Compuesto rígido:** resina mezclada con aditivos, prácticamente sin plastificante;
- c) **Compuestos flexibles:** resina mezclada con más de 25 PHR\* de plastificante;
- d) **Compuestos semirrígidos:** mezclas con concentraciones intermedias de plastificante (menor de 25 PHR\*);
- e) **Plastisoles:** Dispersión de la resina en plastificante;
- f) **Organosol:** Plastisol con más de 10 PHR\* de solventes o diluyentes<sup>(1)</sup>.

La modificación de propiedades del PVC rígido, mediante la adición de otros polímeros, es un método conocido y de uso común. Estos modificadores se dividen en dos grupos básicamente. El primero involucra a todos los polímeros y copolímeros elastoméricos, los cuales se mezclan con el PVC para mejorar sus propiedades mecánicas, en particular su tenacidad y resistencia al impacto. El otro grupo de modificadores involucra a polímeros utilizados como ayuda de proceso para el PVC<sup>(1)</sup>.

(\*) **Partes por cien de resina de PVC.**

Debido a que el PVC es muy utilizado en productos rígidos opacos y de uso rudo, tales como: perfiles para ventanas, persianas, y tubería se ha incrementado el uso de modificadores de impacto acrílicos, ya que este tipo de modificadores confieren además, una mayor resistencia a los agentes atmosféricos -radiación UV-.

Los modificadores de impacto, en general, son polímeros elastoméricos injertados, o mezclas de polímeros vítreos y elastoméricos. El componente elastomérico del modificador es usualmente insoluble e incompatible con el PVC, por lo que forma una fase dispersa con una baja temperatura de transición vítrea. Con el objeto de aumentar la compatibilidad de estos sistemas, se han desarrollado partículas estructuradas del tipo núcleo-coraza "core-shell", en las cuales el núcleo esta formado por una fase elastomérica blanda y la coraza es de un polímero rígido, miscible con la matriz de PVC.

La obtención de partículas estructuradas, se puede llevar a cabo mediante una copolimerización en emulsión, la cual consiste en dos etapas: en la primera etapa se generan las semillas del polímero elastomérico, las que formarán el núcleo y en la segunda se recubre la semilla con el otro polímero, para formar la coraza. La segunda etapa se puede realizar por lotes, agregando todo el monómero al inicio, o en semicontinuo adicionado el monómero a una velocidad constante y controlada.

En este trabajo se estudió la síntesis y caracterización de copolímeros de poli(acrilato de butilo) y poli(acrilato de 2-etil-hexilo) con Poli(metacrilato de metilo), y su aplicación como modificadores de Impacto en un compuesto de PVC rígido.

Se obtuvieron cuatro materiales, los cuales se probaron en formulaciones de PVC y se encontró que le confieren una resistencia al impacto, similar a la que se obtiene utilizando un modificador de impacto comercial, que es un copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS).

### ***1.2 Objetivos.***

\* Sintetizar y caracterizar copolímeros estructurados, núcleo/coraza, de poli(acrilato de butilo)-poli(metacrilato de metilo) (AB-MMA) y Poli(acrilato de 2-etil-hexilo)-poli(metacrilato de metilo) (A2EH-MMA), a diferente relación de monómeros.

\* Evaluar el comportamiento de los polímeros sintetizados como modificadores de impacto en una formulación de PVC rígido.

## **CAPITULO II.**

### **2. GENERALIDADES**

#### ***2.1 Poli(cloruro de vinilo) ó PVC.***

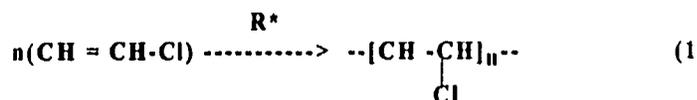
El PVC, es un polímero termoplástico que presenta un cierto número de propiedades importantes. Su carácter amorfo y su Tg de cerca de 75°C, proveen una excelente estabilidad dimensional bajo carga. La alta polaridad que tiene, se refleja en una gran resistencia química a un número considerable de disolventes y presenta una excelente resistencia a la flama.

Sin embargo, el PVC puro es muy frágil en pruebas de impacto ranurado, ya que es muy sensible a entalladuras y muescas, además de que presenta una estabilidad térmica limitada. Esta última deficiencia se ha tratado satisfactoriamente mediante el uso de estabilizadores, en combinación con tecnologías de mezclado. De la igual manera se han desarrollado técnicas y materiales para modificar su resistencia al impacto<sup>[3]</sup>.

### 2.1.1 Propiedades Físicas y Químicas.

El PVC es un polvo blanco, inodoro e insípido, fisiológicamente inofensivo. Es un material amorfo con un contenido teórico del 57% de cloro, es poco inflamable por lo que no arde por si mismo. La estructura de su partícula es similar a la de una bola de algodón, cuyo diámetro varia de acuerdo al proceso utilizado para su obtención. El PVC presenta dos tamaños de partícula principalmente y su morfología va desde esferas no porosas y lisas hasta partículas irregulares y porosas. La porosidad depende de cada tipo de resina, a mayor porosidad, mayor es la absorción del plastificante.

El PVC se obtiene mediante la polimerización del monómero de cloruro de vinilo (VCM), la cual se lleva a cabo mediante una reacción vía radicales libres, utilizando peróxidos como iniciadores. de acuerdo a la reacción:



Comercialmente existen tres procesos industriales para su obtención:

- a) Polimerización en suspensión,
- b) Polimerización en emulsión,
- c) Polimerización en masa.

**Polimerización en Suspensión:** En este caso, el iniciador es soluble en el monómero. La polimerización se realiza en agua y como el cloruro de vinilo y el polímero que se obtiene de él, son insolubles en esta, se forma una suspensión. Para evitar que el polímero se aglomere en el reactor, se disuelve una pequeña cantidad de alcohol polivinílico, en el agua, el cual cubre la superficie de las partículas de polímero y evita que se aglomeren.

Como consecuencia, el PVC obtenido por este método tiene una cubierta de alcohol polivinílico, que como es una sustancia polar, puede afectar la absorción de aditivos no polares. Mediante la polimerización en suspensión se obtienen partículas grandes, cuyo diámetro está comprendido entre 45 y 400  $\mu\text{m}$ , las cuales no se dispersan en los plastificantes, por lo que no se emplean en plastisoles.

**Polimerización en Emulsión:** La síntesis se lleva a cabo en agua, con iniciadores solubles en la fase acuosa, pero en vez de agregarle un "agente de suspensión" como el alcohol polivinílico, se añade un emulsificante, que puede ser un detergente o un jabón. En estas condiciones, el monómero se emulsifica, es decir, forma gotas de un tamaño de 1 a 15  $\mu\text{m}$ . Estas microgotas se estabilizan por el jabón durante todo el proceso de polimerización y terminan formando un látex con aspecto lechoso, del cual se hace precipitar el polímero. Después se lava, pero siempre le queda algo de jabón y eso también le imparte características especiales de absorción de aditivos.

El PVC obtenido por emulsión es particularmente apropiado para ser mezclado con plastificantes y fabricar con el muchos productos flexibles. La facilidad con que este material se dispersa en los plastificantes, se atribuye a su pequeño tamaño de partícula -diámetro de 1 a 15  $\mu\text{m}$ -. También el jabón que lleva el polímero en emulsión contribuye a estabilizar la mezcla resina-plastificante

Polimerización en masa: En este tipo de reacción, los únicos ingredientes son el monómero y el iniciador. El polímero que se obtiene es muy semejante al de suspensión, pero es más puro que éste, y tiene algunas ventajas en la absorción de aditivos, porque no está contaminado con alcohol polivinílico. Sin embargo, debido al tamaño de partícula, no se dispersa en los plastificantes.

A continuación se presenta una tabla con los tamaños de partícula de PVC, obtenidos según el método de polimerización:

**TABLA I.** Características morfológicas del PVC.

PROCESO	TAMAÑO DE PARTÍCULA	SUPERFICIE	PUREZA
Suspensión	*45 - 400 micras	Porosa	Media
Masa	*70 - 170 micras	Muy porosa	Muy alta
Emulsión	**1 - 15 micras	Lisa	Media

\* Resinas especiales de 20 - 70 micras

\*\* Algunos tipos contienen aglomerados de hasta 60 micras

### *2.1.2 Morfología de las partículas de PVC.*

Las diferencias básicas, en la estructura del PVC a nivel molecular, tabla I, dependen del proceso de polimerización y así se tienen diferencias en el tamaño promedio de las partículas, en su distribución, en su forma, en la porosidad y en estructura interna. Por ejemplo, las partículas obtenidas en suspensión tienen un diámetro promedio de alrededor de 200  $\mu\text{m}$ . Estas partículas se componen de una gran cantidad de subgranos, rodeados de una película pericelular, los subgranos cuyo diámetro es del orden de unas 40  $\mu\text{m}$ , están a su vez formados por partículas primarias cuyo diámetro es de 1 a 20  $\mu\text{m}$ . En las polimerizaciones en Masa y Emulsión, se han encontrado estructuras análogas, pero sin la película pericelular que las envuelve<sup>[1]</sup>.

Las resinas de PVC de alta porosidad, obtenidas por suspensión, se utilizan principalmente para la obtención de mezclas secas con altos contenidos de plastificantes, poliméricos viscosos o de bajo peso molecular.

Las partículas, de PVC obtenido por Masa, presentan una superficie más rugosa, que las obtenidas en suspensión, generalmente no se desvían mucho de una forma esférica, su tamaño es más uniforme y más pequeño, además, no presentan película pericelular. El tamaño de partícula promedio de 100  $\mu\text{m}$ .

Las resinas de PVC polimerizadas por Emulsión presentan una distribución regular en su diámetro de las partículas, generalmente se

utilizan para la obtención de plastisoles, el tamaño promedio de partícula es de alrededor de 5 micras<sup>(3)</sup>.

El PVC es soluble en ciclohexanona y tetrahidrofurano. Una manera de reducir su temperatura de transición vítrea, es copolimerizarlo con acetato de vinilo o con cloruro de vinilideno. Para aumentar su Tg se puede postclorar. El PVC resiste líquidos corrosivos, soluciones básicas y ácidas, soluciones salinas y un amplia variedad de compuestos inorgánicos.

Una vez formulado presenta alta resistencia al oxígeno y al ozono. Su resistencia química empieza a disminuir por encima de los 60 °C. Cuando el polímero se aproxima a su Tg, entonces es atacado por solventes de hidrocarburos aromáticos, aminas aromáticas, cetonas, hidrocarburos clorados, ésteres aromáticos, anhídrido acético y nitrocompuestos.

### *2.1.3 Peso Molecular.*

En las resinas comerciales de PVC, el intervalo de pesos moleculares promedio varía de 50,000 hasta 150,000. Este valor influye en las propiedades mecánicas y físicas del polímero. A medida que el peso molecular aumenta, se mejoran propiedades tales como resistencia a la tensión, al impacto, su elongación, aumenta la resistencia química a disolventes, álcalis y ácidos; su estabilidad térmica, su punto de fusión,

su resistencia al envejecimiento y la viscosidad del fundido, pero disminuye su procesabilidad y solubilidad.

Conforme disminuye su peso molecular es más fácil de procesar y las temperaturas de procesado son más bajas. Sin embargo, las propiedades físicas, tales como la resistencia a la tensión y al rasgado, en el producto terminado son más pobres. Por otra parte, el brillo y la capacidad de aceptar más cargas es mejor y la resistencia al impacto a bajas temperaturas es menor.

En las especificaciones comerciales de las resinas de PVC, normalmente no aparece el peso molecular, sino la viscosidad, la cual se reporta de dos maneras:

a) Viscosidad relativa: La cual se estima en disoluciones de PVC al 1% en ciclohexanona a 25°C. Se utiliza un viscosímetro de tipo Ostwald, y se mide el tiempo de escurrimiento de la disolución y de el disolvente, a través del capilar entre dos marcas. Las resinas comerciales de PVC tienen viscosidades relativas en ciclohexanona comprendidas entre 1.6 y 3.1.

b) Valor K de Fikentshner: Fikentshner desarrolló la siguiente ecuación:

$$\log_{10} \eta = ( 75 k^2 / ( 1 + 1.5 * k * c ) + k ) c \quad (2)$$

En donde:  $k$  = constante para cada peso molecular.

$c$  = 1.0g/100 ml. de disolución.

$K$  = 1000k

$\eta$  = viscosidad relativa.

#### *2.1.4 Gravedad específica.*

El valor de la gravedad específica, para los homopolímeros de PVC, es de aproximadamente 1.4 g/cm<sup>3</sup>, la cual se modifica al adicionarle cargas o plastificantes; el plastificante reduce el peso específico del compuesto, mientras que la carga, generalmente la aumenta.

#### *2.1.5 Estabilidad térmica.*

Como se ha mencionado, a mayor peso molecular se tiene una mayor estabilidad térmica. Sin embargo, la resina durante el procesado sufre una degradación térmica, debida a la temperatura y a los esfuerzos mecánicos, presentando amarillamiento y empobrecimiento en las propiedades mecánicas; por lo que es necesario la adición de estabilizadores térmicos, como: tioglicolatos de estaño, mezclas de carboxilatos de bario-cadmio o fenolatos de bario-cadmio, lauratos o estearatos bario-zinc y cadmio-zinc, fosfito de plomo, etc.

**Tabla II.** Propiedades de compuestos de PVC rígido y flexible.

PROPIEDADES	COMPUESTO		UNIDADES
	Rígido	Flexible	
Densidad	1.35 -1.45	1.15 -1.35	g/cm <sup>3</sup>
Absorción de Agua	0.08 - 0.4	0.2 - 0.8	%
Resistencia a la tensión	400 - 650	100 - 250	Kg-cm/cm <sup>2</sup>
Resistencia al Impacto	5 - 12	-----	Kg-cm/cm <sup>2</sup>
Elongación a la ruptura	10 - 100	200 - 450	%
Dureza	70 -80 <sup>(1)</sup>	50 - 100 <sup>(2)</sup>	SHORE
Calor Específico	0.25 -0.35	0.30 -0.50	Cal/°C-g
Temperatura de Distorsión por Calor (HDT)	55 - 75	-----	°C
Coefficiente de expansión térmica	500-1000	700-2500	105/°C
Resistencia al arco	60 - 80	-----	seg.
Resistividad Volumétrica <sup>(3)</sup>	10 <sup>12</sup> -12 <sup>16</sup>	10 <sup>11</sup> - 10 <sup>14</sup>	ohms-cm.
Resistencia dieléctrica <sup>(4)</sup>	3.2 - 4	5 - 9	a 60 hz.
Transmitancia	76 - 82	-----	%
Opacidad	8 - 18	-----	%
Índice de refracción	1.52	-----	Adim.

(1) SHORE D  
(2) SHORE A

(3) humedad relativa @ 25 °C  
(4) espesor de pared: 3.2 mm.

### *2.1.6 Propiedades eléctricas.*

El PVC es un gran aislante eléctrico, de ahí su gran utilidad como cubierta de cables eléctricos. Para medir esta propiedad se utiliza el método de resistividad volumétrica, y se puede modificar con aditivos como: estabilizadores, cargas, etc.

Las resinas de homopolímeros en emulsión y suspensión presentan pobres propiedades dieléctricas, debido a los aditivos utilizados durante la polimerización. El PVC contiene grupos polares, cuando es localizado en un campo eléctrico, estos grupos polares se comportan como dipolos y tienden a orientarse en respuesta al campo. En un campo alterno la fricción de los dipolos alternantes con el campo contribuyen a la pérdida dieléctrica.

En la tabla II se presentan algunas de las propiedades para Compuestos de PVC rígido y flexible<sup>[4]</sup>.

### *2.2 Modificadores de Impacto.*

Con el objeto de mejorar la resistencia al impacto de los materiales plásticos, se han desarrollado lo que se conoce como modificadores de impacto, los cuales, son materiales que se añaden a al plástico para mejorar su comportamiento mecánico, mientras se retienen otras propiedades críticas necesarias del producto.

En el caso del PVC rígido, la resistencia al impacto de sus compuestos es un factor clave para su aplicación en la fabricación de: botellas transparentes inastillables, películas resistentes al doblado para empaque, tubos opacos, perfiles estructurales y para ventanas, plafones y otros productos opacos resistentes a la flama.

Si bien el PVC rígido, presenta una cierta tenacidad inherente debida a su polaridad, a su relajación molecular a bajas temperaturas y es flexible bajo ciertas condiciones de uso, puede ser quebradizo y presentar poca resistencia al ser sometido a grandes deformaciones y concentraciones de esfuerzos, sin la incorporación de modificadores de impacto<sup>[5]</sup>.

### *2.2.1 Clasificación General.*

Los modificadores de impacto para PVC rígido se clasifican en dos tipos:

a). Copolímeros elastoméricos tales como: El Metacrilato-Butadieno-Estireno (MBS), copolímeros acrílicos tales como -Acrilato-Metacrilato, Acrilato-Butadieno-Metacrilato (acrílicos modificados) y Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)-, en todos estos se tiene una fase elastomérica incompatible. En Europa se utilizan copolímeros de cloruro de vinilo y hule insoluble.

b) Polímeros Plastificantes semicompatibles, tales como: Polietileno clorado (CPE) y poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA). También se ha utilizado hule nitrilo (NBR) como modificador de impacto en PVC. Este último puede caer en la clasificación a o b, dependiendo de la composición y nivel de entrecruzamiento.

### *2.2.2 Requerimientos Generales para los Modificadores de Impacto.*

La incorporación de partículas elastoméricas, por el proceso de mezclado en fundido, mejora la tenacidad natural del PVC, de esta manera es posible ampliar las condiciones de uso sobre las que el PVC se comporta de manera tenaz, sobre todo a grandes velocidades de deformación o a bajas temperaturas de uso.

Los modificadores de impacto permiten aumentar la velocidad de deformación y disminuyen la fragilidad a bajas temperaturas. La modificación de impacto, reduce la sensibilidad en ranuras o entalladuras del PVC, esto es, el material mantiene su flexibilidad bajo condiciones geométricas y de corte severas, por ejemplo, en la prueba de impacto Izod ranurado.

En el caso del PVC rígido transparente -botellas y películas extruídas o calandradas- mientras se mejora el Impacto, se deben de retener otras propiedades clave como: la claridad óptica o transparencia, el amarillamiento, y la resistencia al blanqueo por dobles.

El efecto del modificador de impacto en la velocidad de fusión del PVC es un aspecto importante del procesado. La fusión completa de las partículas de PVC es esencial para lograr un alto nivel de transparencia y un bajo nivel de turbidez para aplicaciones transparentes. Sin embargo, para productos opacos tales como: tubos extruídos, perfiles para ventana, la fusión completa no siempre se alcanza y puede ser innecesaria para un balance óptimo entre tenacidad y velocidad de procesado.

En productos obtenidos por termoformado, la retención de la tenacidad, el flujo durante el procesado, la estabilidad al calor y la resistencia a la intemperie, son todas propiedades importantes para las aplicaciones del material. Al modificarse la resistencia al impacto, implícitamente se modifican otras propiedades como la resistencia a agentes atmosféricos y la retención del color.

En el caso de productos obtenidos por moldeo o por inyección, se requiere: a) una fusión completa para obtener tenacidad, b) un flujo adecuado durante el procesado, c) estabilidad termo-oxidativa y d) retención de color. La retardación de flama y la baja emisión de humo son otras propiedades que se pueden considerar para satisfacer las especificaciones del cliente.

La retardación de flama inherente a la resina PVC se puede aumentar mediante la adición de otros componentes retardadores de flama, como óxidos de antimonio y halógenos para cubrir los requerimientos más exigentes.

En aplicaciones de PVC rígido transparente, los copolímeros de Metil metacrilato-Butadieno-Estireno (MBS), han demostrado ser, a nivel comercial, los mejores modificadores de impacto; también se utilizan copolímeros de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS). Los modificadores de impacto del tipo acrílico, -copolímeros acrílicos- son muy utilizados en productos opacos, y en aplicaciones de PVC a la intemperie. Ya que además de mejorar el procesado le brindan buena resistencia a la intemperie.

Otros modificadores de impacto para PVC opaco, incluyen copolímeros injertados de ABS, polietileno clorado, y copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), elastómeros injertados en cloruro de vinilo, y hules nitrilo (NBR).

### *2.2.3 Efecto de la Estructura Modificadora en las Propiedades de PVC.*

El componente elastomérico del modificador es usualmente insoluble e incompatible con el PVC, formando una fase dispersa, con una baja temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . Las partículas elastoméricas usualmente están injertadas o recubiertas con una coraza rígida para lograr una mayor compatibilidad y adhesión interfacial con la matriz de PVC, para así obtener una buena dispersión.

Típicamente, el componente elastomérico debe tener una  $T_g$  menor a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , la cual corresponde a la temperatura de relajación beta del

PVC, y le confiere su tenacidad a bajas temperaturas. La temperatura de fragilidad del PVC disminuye progresivamente al añadir el modificador de impacto. El contenido elastomérico y la distribución de tamaño de partícula del modificador de impacto, así como su composición y estructura, influyen preponderantemente en el abatimiento de la temperatura de fragilidad.

El número y distribución de tamaño de partículas elastoméricas por unidad de volumen de PVC y la adhesión de las partículas elastoméricas injertadas en el PVC rígido, son los factores que afectan principalmente la eficiencia del modificador de impacto, reduciendo la temperatura de fragilidad e incrementando la velocidad de corte necesaria para fracturar la muestra.

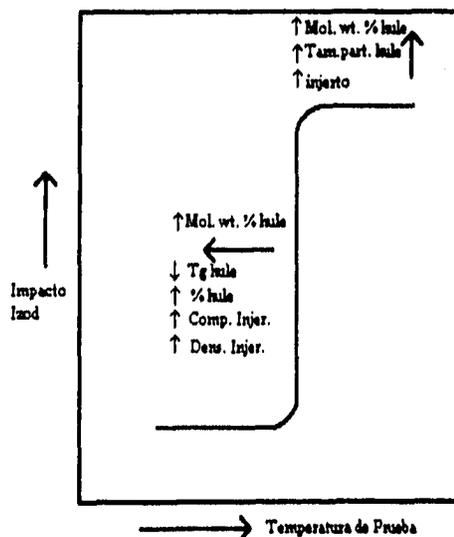


Figura 1. Efectos generales del peso molecular del PVC, composición y estructura del modificador de impacto en la eficiencia del impacto Izod.

En la figura 1 se muestran los efectos de composición y estructura versus eficiencia al impacto y efectividad. La distribución del tamaño de partícula del elastómero, gobierna la resistencia al impacto y al balance entre propiedades ópticas y de impacto. Si se desea obtener un material con un bajo emblanquecimiento por doblez o plegado, un alta transparencia y una alta resistencia al impacto, es necesario que el modificador tenga: un tamaño de partícula pequeño, con una distribución estrecha, con la fase elastomérica entrecruzada y una etapa injertada.

Una alta resistencia al impacto se puede lograr a expensas de la transparencia usando partículas elastoméricas grandes, con el inconveniente de que el blanqueo por doblez se mayor. En productos de PVC opacos, moldeados o inyectados, se utilizan este tipo de modificadores.

Un excelente balance entre la resistencia al impacto y buenas propiedades ópticas, se logra controlando la distribución del tamaño de partículas elastoméricas. Comercialmente se usan materiales cuyo tamaño de partícula varía desde  $0.08 \mu\text{m}$  hasta un poco más de  $0.2 \mu\text{m}$ .

Para lograr una óptima transparencia, combinada con resistencia al impacto, el tamaño del elastómero disperso debe estar por debajo de la longitud de onda media de luz visible, o tener un índice de refracción semejante al de la matriz de PVC. Por lo tanto, es necesario controlar el tamaño y distribución de partículas del elastómero, para garantizar una modificación de impacto adecuada, y con buen funcionamiento óptico. También, es necesario que las partículas injertadas del elastómero se

dispersen bien, en la matriz, para asegurar que los mecanismos de tenacidad elastomérica funcionen adecuadamente y evitar problemas ópticos y de procesado, debido a la aglomeración de partículas del modificador.

Es necesario que el recubrimiento vítreo este injertado en cada partícula elastomérica, para lograr que estas se encuentren cubiertas totalmente por la matriz vítrea. Esto es con el objeto de que sea más efectiva la transferencia de energía entre la matriz y las partículas elastoméricas.

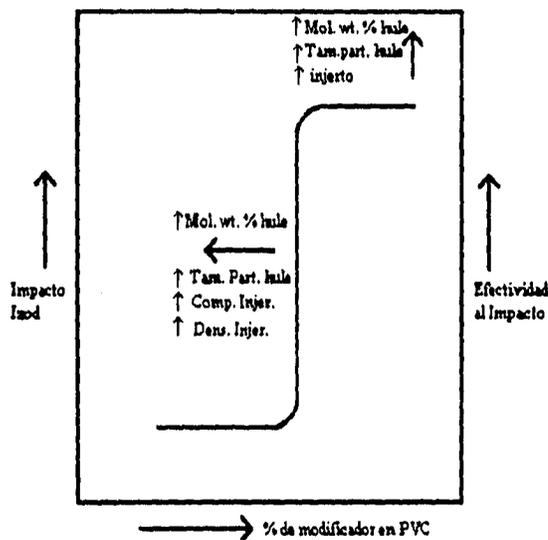


Figura 2. Efecto general del peso molecular del PVC, y composición y estructura de del modificador de impacto en la eficiencia y efectividad al impacto izod.

La figura 2, muestra los principales efectos de composición y estructura sobre la resistencia al impacto. Como se ha mencionado, el contenido y distribución de tamaño de partícula, así como la composición y la estructura molecular del polímero injertado influyen en la efectividad del modificador de impacto y así se espera obtener un PVC de alta resistencia al impacto si se utilizan cantidades altas de modificador -de 10 a 15 phr. -, con tamaños de partículas no mayores a  $0.2 \mu\text{m}$ , con fracciones peso de elastómero altas -un 80% en peso-, y con un alto nivel de injercción. Es necesario puntualizar que si la concentración de elastómero, el tamaño de partícula y grado de injerto, son muy grandes, se presenta el efecto contrario, de modo que en estos casos el modificador de impacto deja de funcionar como tal.

Otro factor importante, es el grado de dispersión de las partículas del modificador en la matriz, para lograr una buena integración de las mismas y obtener mayor eficiencia en la modificación del impacto. El grado de injerto en las partículas, controla la cantidad de polímero vítreo que se puede mezclar o solubilizar en PVC. Si se controla el peso molecular del polímero no injertado se mejoran las propiedades de flujo del PVC.

Se ha encontrado que la incorporación de un núcleo rígido en la partícula, dentro de la fase elastomérica, favorece la resistencia al impacto, ya que es posible obtener partículas de gran tamaño y bajo contenido de elastómero, a esta morfología se le conoce como partícula estructurada en multicapas.

#### *2.2.4. Mecánica de la Modificación del Impacto.*

La tenacidad de un material plástico, bajo una prueba de impacto, es gobernada por su respuesta al esfuerzo aplicado, y a la rapidez o velocidad de deformación, bajo las condiciones de temperatura y geometría impuestas. Debido a la naturaleza viscoelástica de los polímeros su respuesta a la deformación, depende en gran manera de la velocidad de deformación. Es decir, a grandes velocidades de deformación la respuesta es más elástica, por que la componente de respuesta al flujo viscoso (plasticidad o flujo frío) requiere más tiempo para manifestarse. La reducción de la temperatura tiene el mismo efecto.

Las pruebas de resistencia al impacto miden la energía absorbida por la muestra antes de que esta se rompa. Esta energía se compone de: a) energía absorbida por la maquina de impacto, debido a vibraciones presentes después del contacto inicial con la muestra, b) pérdidas de energía en el péndulo cuando el martillo golpea la muestra, y c) la energía consumida por la deformación y fractura de la muestra

##### *2.2.4.1. Prueba de Impacto Ranurado.*

Los métodos comúnmente usados para determinar la resistencia al impacto son las pruebas Charpy e Izod. En la prueba Charpy -ASTM D256-92-B- la muestra se coloca horizontalmente, pero no se sujeta, mientras que en la prueba Izod -ASTM D256-92-A- la muestra se sujeta y se coloca verticalmente. La geometría de la muestra es muy importante

por varias razones, principalmente, si se modifica la longitud de la muestra esto altera la rapidez de deformación y puede afectar la resistencia al impacto. Otros factores que se deben considerar son el efecto del ranurado y su geometría.

Una muestra ranurada presenta un comportamiento diferente a una que no lo está, debido a que en la muestra ranurada, la ranura imita el proceso de iniciación de grietas y la propagación de grietas contribuye en gran medida en la energía de absorción de la muestra. Una muestra puede fallar de manera flexible cuando no presenta ranura, pero una muestra ranurada puede presentar dos respuestas: a) si la ranura tiene forma aguda, presenta fractura, y b) si la ranura es cóncava, la respuesta se presenta la formación de grietas y corte.

El PVC, es un plástico sensible al ranurado, por lo que la energía de fractura necesarias decrece rápidamente al disminuir el radio de la ranura. Esto es, una ranura fina reduce la resistencia del plástico, debido a la concentración de esfuerzos.

Con el objeto de explicar la fractura de polímeros flexibles, se han definido: a) el desplazamiento de apertura crítica de grietas ( $\delta_c$ ) y b) el parámetro de trabajo plástico ( $J_c$ ) o integral  $J$ . Estos dos parámetros se relacionan con la cedencia al esfuerzo  $\sigma_y$ , a partir de la expresión:

$$J_c = \sigma_y * \delta_c \quad (3)$$

Los valores  $J_c$  de energía de fractura, se pueden estimar a partir del trabajo requerido para romper las muestras a velocidades de deformación por impacto. El trabajo o energía para romper ( $w$ ) se obtiene a partir del área bajo la curva carga-desplazamiento o esfuerzo-deformación hasta el punto de ruptura. El trabajo requerido para fracturar el espécimen ranurado de un plástico flexible ( $W$ ) se ha relacionado con los parámetros de fractura mecánica  $J_c$  por:

$$W = \frac{w}{(d - a)t} = \frac{J_c}{2} \quad (4)$$

Donde  $d$  es el espesor de la probeta,  $a$  la grieta inicial o profundidad de la ranura, y  $t$  el espesor.

#### 2.2.5. Mecanismos de Tenacidad en PVC.

Se han propuesto diferentes mecanismos para explicar la tenacidad de polímeros amorfos cuando se le incorporan partículas elastoméricas. Mertz y colaboradores<sup>(13)</sup> propusieron el primer mecanismo de absorción de energía, y dicen que se debe al estiramiento de la partícula elastomérica adherida a la matriz vítrea. La dispersión de luz a partir de microgrietas explica el blanqueo por esfuerzo y la apertura de las microgrietas provee un mecanismo que permite una gran deformación al esfuerzo.

Bucknall y Smith<sup>[14]</sup> establecieron que la energía de estiramiento de partículas elastoméricas, a través de grietas no puede explicar el incremento de energía requerida para fracturar la matriz vítrea. Ellos aplicaron el trabajo anterior de Kambour<sup>[16]</sup> en polímeros vítreos y proponen un mecanismo de grietas.

Las grietas se pueden iniciar en regiones de gran esfuerzo, en el ecuador de las partículas elásticas y se desarrollan en la sección perpendicular a la fuerza aplicada. las grietas se pueden propagar desde una partícula elástica a otra, a lo largo de una región de máximo esfuerzo.

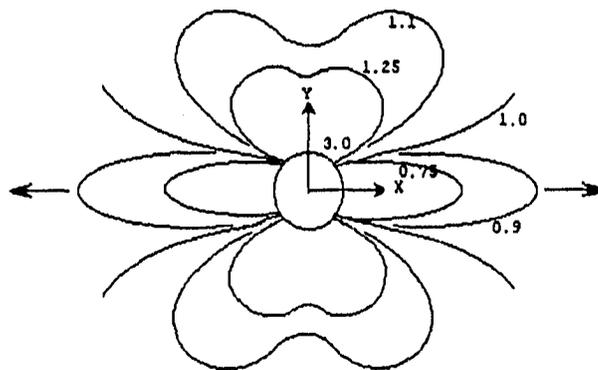


Fig. 3. Contornos principales de esfuerzo ( $\sigma_1$ ) para un sólido elástico, el número de contorno es por unidad de tensión aplicada.

Estas grietas contienen una matriz fibrilar de material estirado en la dirección de deformación, de aquí la resistencia a la carga a lo largo del estiramiento de la partícula elástica. Las grietas se terminan cuando la concentración de esfuerzos en su punta cae por debajo de un nivel crítico para la propagación, o cuando se encuentra un gran número de partículas elásticas.

Así la presencia de un gran número de grietas, a través de una región deformada, permite absorber una gran energía en pruebas de tensión e impacto. El emblanquecimiento por esfuerzo, es causado por la dispersión de luz por las grietas o fisuras. La cedencia al corte en la región dilatacional de alta concentración de esfuerzos, en el ecuador de la partícula se propuso por Newman y Strella<sup>(15)</sup>, donde describen flujo en frío y cedencia macroscópica o acuellamiento ("necking").

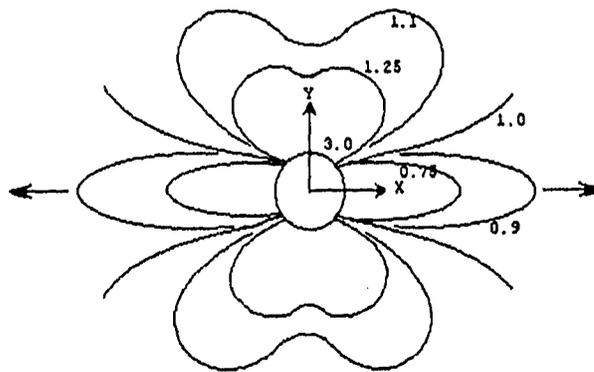


Fig. 4. Contornos de máximo esfuerzo, los números de contorno son por unidad de tensión aplicada.

Sternstein y colaboradores<sup>[17]</sup> analizaron la distribución de esfuerzos alrededor de una inclusión esférica suave para determinar las condiciones elásticas iniciales para la formación de grietas y cedencia al corte. Ellos aplicaron la solución de elasticidad Goodier, que asume adhesión perfecta en la superficie de la inclusión a dilución infinita.

Esta solución se aplica únicamente a pequeñas deformaciones elásticas y no se puede utilizar para comportamientos de matriz viscoelástica a grandes deformaciones..

Los contornos de la distribución principal de esfuerzos por tensión controlado por la formación de grietas, se muestran en la figura 3, los niveles de esfuerzo son más grandes en la posición ecuatorial relativo a la dirección de deformación por tensión y es la menor en la posición polar en dirección a la tensión por esfuerzo. Las grietas se forman a lo largo del plano ecuatorial. En la figura 4 se tiene el esfuerzo cortante máximo. La localización del esfuerzo cortante máximo se extiende desde la posición ecuatorial hasta la matriz vítrea.

## ***2.3 Partículas Núcleo-Coraza (Core-Shell).***

### ***2.3.1 Partículas estructuradas.***

Una partícula estructurada, del tipo núcleo-coraza (core-shell), se obtiene sintetizando una partícula pequeña de cierto material, la cual comúnmente es de un homopolímero, pero también puede ser un

copolímero, a esta partícula primaria se le llama semilla y formará el núcleo.

A partir de la semilla, se realiza una segunda reacción de polimerización, para construir alrededor de la misma, una capa externa de un material diferente, que puede ser homo, co ó terpolímero.

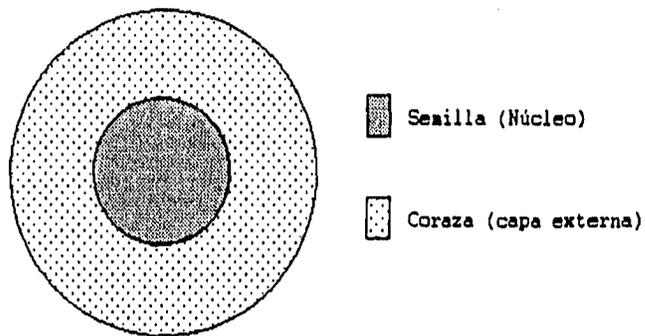


Fig. 5. Esquema de una partícula del tipo núcleo/coraza (core-shell)

En la figura 5 se muestra la estructura antes descrita. Dentro de las estructuras "core-shell" existen diferentes tipos, figura 6, los cuales se presentan en función de la interacción de las diferentes fases. Estas diferencias van desde la miscibilidad de ambas fases hasta la segregación total de la semilla<sup>17)</sup>.

Si los sistemas son miscibles, las dos capas se van mezclando poco a poco, perdiéndose totalmente la definición de la interfase, esta combinación puede ser parcial o incluso llegar a ser total y dar como

resultado una partícula que, si se observa, se podría pensar que se trata de una partícula no estructurada.

Cuando no hay afinidad química entre ambas fases, el núcleo de la estructura poco a poco se aproxima a la superficie de la partícula hasta salir de ella completamente y desprenderse de la misma dejando un hueco, el cual puede o no desaparecer con el tiempo. debido a esta variedad en la morfología es que se les ha llamado "Partícula estructurada".

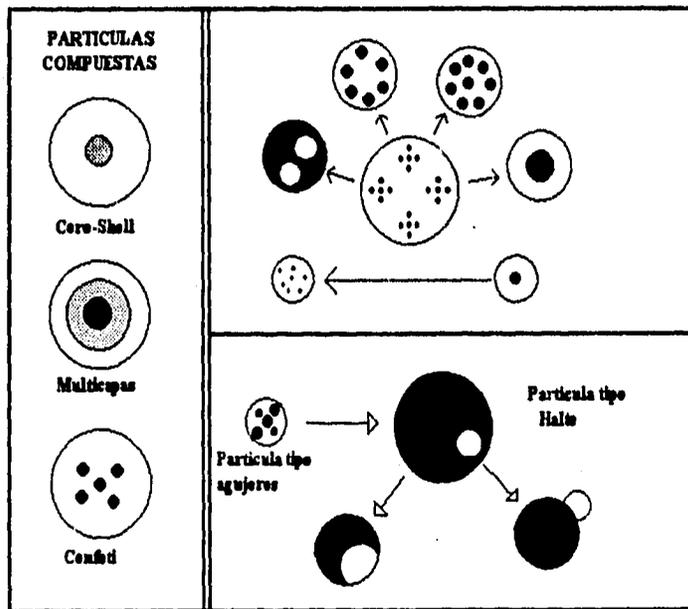


Fig. 6. Diversos modelos de partículas estructuradas.

### 2.3.2 Factores que influyen en la morfología.

Los factores que afectan principalmente a la morfología de las partículas estructuradas son:

- las características de polaridad de los monómeros,
- grado de compatibilidad de los polímeros de ambas fases,
- su tensión interfacial,
- tipo, proporción, velocidad y forma de adición de otros ingredientes, como: emulsificante, iniciador, agentes de transferencia y entrecruzamiento,
- grado de hidrofiliidad (polaridad) de los polímeros de la coraza,
- temperatura de reacción y tipo de proceso de síntesis.

Es muy importante que se presenten estructuras heterogéneas en el material, ya que esta tiene gran influencia en las propiedades mecánicas.

Existen diversas técnicas por las cuales lleva a cabo la caracterización de estas estructuras, pero la más importante es la microscopia electrónica de transmisión, ya que es la única que permite la observación directa de la morfología de las partículas de látex. Posteriormente, la información obtenida en imágenes se procesa para obtener más y mejores datos sobre la morfología del sistema.

## ***2.4 Polimerización en Emulsión.***

### ***2.4.1 Conceptos Generales.***

La polimerización en emulsión, es uno de los métodos más utilizados, industrialmente, para la obtención de polímeros. Este tipo de polimerización presenta la ventaja de utilizar agua como medio de dispersión. Los monómeros al ser normalmente insolubles o poco solubles en agua, se emulsionan en presencia de coloides protectores, reguladores de pH y de un iniciador soluble en el medio acuoso.

Desde un punto de vista general, los componentes para un sistema de polimerización en emulsión son: monómero(s), medio dispersante, agente emulsificante y un iniciador generador de radicales libres.

El medio dispersante, como ya se mencionó, casi siempre es agua destilada y desionizada, ya que la presencia de iones extraños en concentraciones elevadas puede interferir con el proceso de iniciación ó con la acción del emulsificante.

Se utiliza como agente emulsificante un agente tensoactivo cuya acción principal es la de formar micelas, dentro de las cuales se lleva a cabo polimerización. La energía libre superficial, del sistema, disminuye a medida que se incrementa la concentración de emulsificante, como se puede ver en la figura 7. Para explicar la acción del emulsificante, considérese un sistema compuesto por agua y emulsificante, éste último por ser una sustancia superficialmente activa, posee dos regiones: una

región polar que tiene afinidad por el medio acuoso y otra región no polar que no posee dicha afinidad. Los términos "hidrofílico" e "hidrofóbico" se utilizan para designar dichas regiones, respectivamente.

Las moléculas de emulsificante son representadas convencionalmente por una pequeña barra con una burbuja en el extremo, la barra representa la porción hidrofóbica y la burbuja la región hidrofílica. Muchas de las propiedades de estas moléculas provienen de la tendencia de la porción hidrofóbica a ser expulsada de la fase acuosa, mientras al mismo tiempo esta retiene la porción polar por lo que se reduce energía libre y se favorece que las moléculas se adsorban en las interfases agua/aire ó agua monómero.

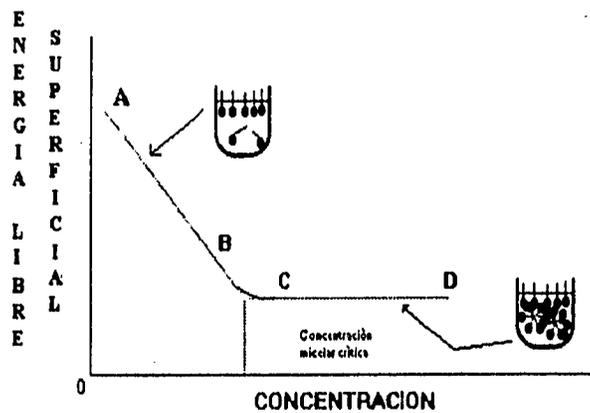


Fig. 7. Variación de la energía libre superficial vs. concentración de emulsificante.

En la figura 7, se muestra la variación de la energía libre superficial en función de la concentración de emulsificante. La porción descendente (A-B) de la curva, se interpreta como la sustitución gradual de la interfase aire/agua por la interfase aceite agua, siendo esta última de menor energía libre superficial. Cuando se ha añadido emulsificante suficiente para saturar la superficie, ya no ocurre una mayor reducción de energía libre (porción (C-D) de la curva).

Para que el sistema se estabilice a si mismo después de la saturación de la interfase agua/aire, debe de operar un nuevo mecanismo para que la porción hidrofóbica de las moléculas pueda removerse de sus alrededores acuosos. La formación de micelas ha sido postulado como un mecanismo ocurrente; muchas moléculas individuales de emulsificante se arreglan de tal manera que las partes hidrofóbicas quedan en el interior de la micela y las partes hidrofílicas están en la superficie exterior. la forma de las miscelas es función del contenido de emulsificante y va desde esférica hasta laminar.

En las micelas, se embeben pequeñas cantidades de sustancias no polares que se absorben en su interior. En este fenómeno, que se conoce como solubilización, el monómero insoluble en agua pasa al interior hidrofóbico de las micelas permitiendo un aumento de la entropía, debido a la mezcla de los líquidos no polares.

Dicho fenómeno es esencial en la polimerización en emulsión, ya que el monómero solubilizado en el interior de las micelas constituye el principal sitio de la polimerización.

Los iniciadores utilizados en la polimerización en emulsión, son solubles en agua -persulfato de potasio y el persulfato de amonio-, aunque pueden utilizarse parcialmente solubles.

La polimerización se puede dividir en tres etapas:

- Iniciación
- Propagación
- Terminación

Por iniciación, se considera la totalidad de los procesos que permiten que un centro activo se encuentre en el lugar de la polimerización, estos procesos incluyen varias etapas, entre las cuales se tiene:

- a) Formación de radicales libres por descomposición del iniciador.
- b) Reacción con moléculas de monómero disueltas en la fase acuosa.
- c) Transferencia de radicales o centros propagantes oligoméricos, de la fase acuosa hacia el "locus" ó sitio de la polimerización.
- d) Iniciación de centros propagantes dentro de las micelas.

Dentro del sistema de emulsión, se tienen además otros componentes, como: agentes de transferencia de cadena (por ejemplo: los mercaptanos), que se utilizan para controlar el peso molecular del polímero, y electrólitos, para regular el pH de la emulsión.

#### 2.4.2. Mecanismo de la polimerización.

No obstante que ha transcurrido casi medio siglo, desde el descubrimiento de que es posible, mediante una emulsión, llevar a cabo las reacciones de polimerización, aún no se entienden completamente todos los aspectos de los mecanismos involucrados, debido a la gran variedad de reactivos, aditivos y fenómenos presentes, aún en sistemas relativamente más simples<sup>[7]</sup>.

Para elucidar el mecanismo de la polimerización en emulsión, es necesario comenzar por lo que se considera un sistema "ideal", el cual contiene solamente los ingredientes esenciales: agua, un monómero, un emulsificante y el iniciador, generador de radicales libres.

A partir de estas consideraciones, la descripción cualitativa de los mecanismo de polimerización en emulsión basada en el sistema ideal, fue postulada por Harkins en una serie de notas cortas<sup>[8,9]</sup>, alrededor de 1945. La teoría fue desarrollada con mayor detalle en dos artículos posteriores<sup>[10,11]</sup>. Esta es considerada la teoría cualitativa más importante que ha aparecido en la literatura.

En la figura 8, se observa una representación esquemática de un sistema de polimerización en emulsión, este consiste de tres tipos de partículas: gotas de monómero emulsificado, de tamaño entre 1-10  $\mu\text{m}$ ; micelas de jabón conteniendo monómero solubilizado, con un tamaño aproximado de 0.001  $\mu\text{m}$ , y partículas de polímero hinchadas con

monómero, estabilizadas por el emulsificante, cuyo tamaño es del orden de 0.05 a 0.1  $\mu\text{m}$ .

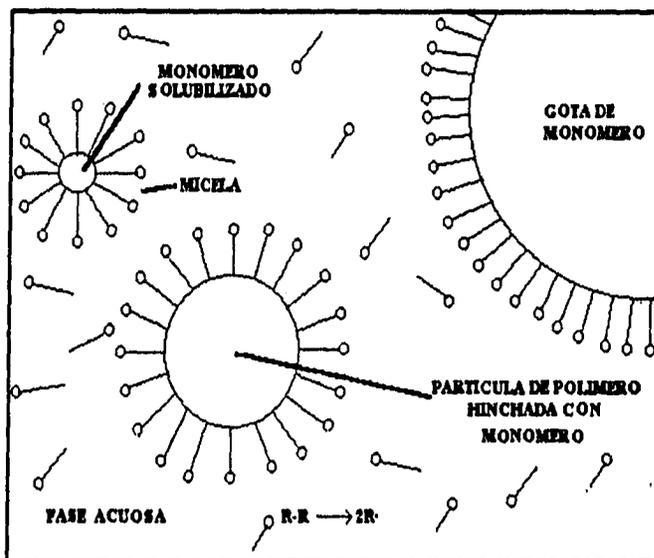


Fig. 8. Representación simplificada de un sistema de polimerización en emulsión.

Conforme la reacción avanza, se requiere más emulsificante para estabilizar las partículas de polímero en crecimiento, hasta que finalmente las micelas de jabón desaparecen. A medida que las partículas siguen creciendo, las gotas de monómero van disminuyendo su tamaño, hasta que, en las etapas finales de la reacción solamente permanecen partículas de polímero hinchadas con monómero. A continuación se detallan los puntos principales de la teoría de Harkins:

### 2.4.3 Teoría de HARKINS.

1. Las gotas de monómero, actúan como reservas desde donde las moléculas de monómero se difunden a través de la fase acuosa, hacia las micelas de jabón ó partículas de látex que contienen el monómero y el polímero.

2. El sitio principal para la nucleación ó formación de partículas de polímero, son las pequeñas cantidades de monómero contenido en las micelas, formadas por efecto del surfactante. Por otra parte el sitio principal para la formación del polímero, son las partículas de polímero ya formadas e hinchadas con monómero. Estas partículas, tienden a absorber monómero de la fase acuosa que se encuentra a su alrededor, debido a que el proceso de polimerización va consumiendo al monómero que se encuentra dentro de estas partículas, a medida que transcurre la polimerización las partículas monómero-polímero crecen y rápidamente exceden el tamaño micelar desde el cual fue derivada.

3. El crecimiento de una partícula monómero-polímero, tiene como consecuencia principal un aumento en su área superficial. Es por esto que tiene que adsorber jabón molecular desde la fase acuosa, lo que origina la disociación de micelas que contenían monómero pero que no habían comenzado a polimerizar. Por lo tanto, el jabón "micelar" tiende a ser cambiado por jabón "absorbido" a medida que la polimerización se lleva a cabo.

4. La adsorción continua de jabón micelar sobre las partículas de monómero-polímero en crecimiento, conduce a la desaparición del jabón micelar. De acuerdo a Harkins, esta etapa se alcanza relativamente pronto en la reacción, entre el 10-20% de conversión.

5. La continua penetración de monómero a las partículas en crecimiento de monómero-polímero, conduce a la desaparición de las gotas de monómero como una fase separada. Esto sucede después de que el jabón micelar ha desaparecido y en consecuencia el sistema contiene en esta etapa solamente partículas de polímero hinchadas con monómero.

6. Aunque no lo plantea explícitamente, Harkins asume que la iniciación primaria de los centros activos ocurre en la fase acuosa, el punto de vista más razonable es que los centros son generados en la fase acuosa y pasan a través de las micelas y partículas de monómero-polímero por un proceso tal como la difusión al azar.

Con el objeto de entender más profundamente esta teoría, esta se ha dividido en tres intervalos:

#### Intervalo I.

El sistema reaccionante experimenta un cambio significativo, se estabiliza el número de partículas -en aproximadamente el 0.1 % del valor de la concentración micelar inicial - $10^{13}$  a  $10^{15}$  partículas /ml.-.

Las partículas crecen en tamaño y adsorben más y más surfactante, por lo que la concentración de emulsificante disminuye por debajo de su

concentración micelar crítica (CMC), produciendo que las micelas inactivas se desestabilicen y desaparezcan. Hacia el final de este intervalo ó bien, en el inicio del intervalo II todo, o casi todo, el emulsificante ha sido adsorbido por las partículas de monómero-polímero.

Como consecuencia, las gotas de monómero son relativamente inestables y coalescen si se suspende la agitación. El intervalo I generalmente es el más corto, su duración varía en un intervalo del 2 al 15% de conversión, de acuerdo a determinaciones de Ugelstad y Hansen<sup>[19]</sup>. Sin embargo, si la velocidad de iniciación es lenta, el intervalo I puede prolongarse a conversiones más altas.

El mecanismo de nucleación de partículas, se lleva a cabo mediante compone dos procesos simultáneos. a) entrada de radicales desde la fase acuosa hacia el interior de las micelas (nucleación micelar); b) nucleación homogénea, la que involucra radicales oligoméricos polimerizados en solución que llegan a ser insolubles y precipitan.

Estas especies precipitadas se estabilizan por absorción de tensoactivo, subsecuentemente absorben monómero continuando la polimerización por el segundo mecanismo. A medida que los monómeros son más solubles en agua, el intervalo I es más rápido, ya que la nucleación homogénea aumenta.

### Intervalo II.

Este intervalo se inicia cuando ya no existe formación de partículas, y termina cuando el monómero presente como una fase separada desaparece. El límite superior varía considerablemente para diferentes monómeros, siendo por ejemplo: del 20% de conversión para el acetato de vinilo y aproximadamente del 70% para el cloruro de vinilo.

El volumen de las partículas aumenta proporcionalmente a la conversión, por lo que la concentración de monómero dentro de ellas se considera constante; esto implica que la constante de terminación no varía durante el intervalo.

### Intervalo III.

Cuando el monómero desaparece como un fase separada en forma de gotas, se pasa al intervalo III. En dicho intervalo la concentración de monómero disminuye dando como resultado un aumento en la conversión, mientras que por otro lado, el volumen de las partículas disminuye ligeramente debido a la diferencia en densidades del polímero respecto a al monómero.

#### *2.4.4 Teoría de SMITH-EWART*

A fines de los 40's, Smith y Ewars<sup>[20 y 21]</sup> trataron la descripción física de Harkins en una forma cuantitativa, y desarrollaron lo que se

considera a la fecha como la teoría cuantitativa canónica de la polimerización en emulsión. Su tratamiento original incluía solamente los intervalos I y II <sup>17)</sup>. A continuación se resumen los puntos más sobresalientes de dicha teoría:

#### Intervalo I.

Smith y Ewart, consideran que todos los radicales libres se generan en la fase acuosa. Un factor clave en esta teoría es la suposición de que existe una competencia, entre las partículas de polímero ya formadas y las miscelas de emulsificante, para la captura de radicales libres provenientes de la fase acuosa. Smith y Ewart derivan una ecuación para la velocidad de nucleación de partículas suponiendo una isoterma de adsorción en equilibrio irreversible para el emulsificante en el polímero.

$$\frac{dN}{dt} = K \frac{R_i^{0.4}}{g_v} [A_s (E)]^{0.6} \quad (5)$$

En donde:  $R_i$  = Velocidad de producción de radicales.

$g_v$  = Velocidad de crecimiento de partícula.

$A_s$  = Área superficial del surfactante.

$(E)$  = Concentración de surfactante.

$N$  = Numero de partículas.

$t$  = Tiempo.

**K** = Constante entre 0.37 y 0.53 que depende de la eficiencia de las micelas en la captura de radicales en competencia con las partículas de polímero.

El número de partículas **N** por la ecuación (5), tiene soporte experimental para monómeros poco solubles en agua, como el estireno, y con una concentración de emulsificante en el sistema mayor a su C.M.C.

#### Intervalo II.

Smith y Ewart, predicen la velocidad de polimerización y su dependencia con la concentración de los componentes presentes en el sistema de reacción. Dado que la velocidad de reacción (**R<sub>p</sub>**) en una polimerización en emulsión, es igual a la velocidad de reacción dentro de las partículas. El problema básico de la cinética de polimerización, es la determinación del número promedio de radicales por partícula (**n**), considerando que los radicales en la fase acuosa son absorbidos continuamente por las partículas, por lo que se obtiene la expresión:

$$R_p = - \frac{dM}{dt} = K_p (M)_p n N / N_a \quad (6)$$

En donde: **R<sub>p</sub>** = Velocidad de reacción (moles de monómero reaccionado /lt emulsión).

**K<sub>p</sub>** = Constante de propagación en la partícula (lt/mol-seg).

**(M)<sub>p</sub>** = Concentración de monómero en las partículas  
(mol/lit-part.)

**n** = Numero promedio de radicales por particula

**N** = Número total de partículas/lit emulsión.

**N<sub>a</sub>** = Número de Avogadro.

Para el cálculo de n, Smith y Ewart consideraron un balance sobre el número de partículas de polímero teniendo radicales (N<sub>n</sub>) y derivaron la siguiente formula recursiva:

$$\frac{R_a(N_{n-1})}{N} + (n+1)K_d(N_{n+1}) + (n+2)(n+1)(K_t^*/v)(N_{n+2}) - \frac{R_a N_n}{N} + nK_d N_n + n(n-1)(K_t^*/v)N_n \quad (7)$$

En donde: **R<sub>a</sub>** = Velocidad total de absorción de radicales en las partículas (molécula/seg-lit agua).

**K<sub>d</sub>** = Constante de velocidad de desorción de radicales desde las partículas (seg<sup>-1</sup>).

**K<sub>t</sub><sup>\*</sup>** = Constante de terminación en las partículas (lit/molécula- seg).

**N<sub>n</sub>** = Numero de partículas conteniendo n radicales/lit agua.

**N** = Numero total de partículas/lit agua

**V** = Volumen de particula (lts).

Para la cual Smith y Ewart asumieron que prevalecen el estado estacionario, por lo que la variación del número de partículas con n radicales con respecto al tiempo, puede considerarse cero ((dN<sub>n</sub>/dt)=0).

Smith y Ewart consideran diversos casos límite dependiendo del valor de  $n$ , el más útil de los cuales es el denominado caso 2 ó ideal, cuando  $n$  es igual a  $1/2$ ; puesto que es aplicable a gran cantidad de polimerizaciones en emulsión.

$$R_p = \frac{K_p (M)_p N}{2} \quad (8)$$

Una suposición clave en el modelo de Smith-Ewart es que todas las partículas son del mismo tamaño y crecen con una velocidad constante, dando como resultado:

$$\frac{dv}{dt} = m_p = \frac{K_p}{N_a} \frac{dm}{dp} \frac{F_m}{1 - F_m} n \quad (9)$$

En donde:  $m_p$ =Velocidad de crecimiento en volumen  
(ml/hr-partícula)

$K_p$ =Constante de propagación (ml/mol-hr)

$dm$ =Densidad del monómero (g/cc)

$dp$ =Densidad del polímero (g/cc)

$F_m$ =Fracción del monómero en volumen en las partículas

## **2.5 Caracterización de Polímeros.**

El motivo principal para la determinación de la estructura de los polímeros, es la de relacionar el funcionamiento en uso, con su estructura, y con sus propiedades. Si se caracteriza completamente un polímero y sus propiedades son conocidas, es posible optimizar y controlar la polimerización para obtener mejores propiedades a partir del sistema químico<sup>[12]</sup>.

Las principales herramientas para la caracterización de polímeros se pueden dividir en: Espectroscópicas, Físicas -propiedades térmicas y mecánicas- y fisicoquímicas. Debido a la naturaleza de los materiales y a los objetivos planteados, se presenta un resumen general de las siguientes técnicas de análisis: Espectroscopia de Infrarrojo y Resonancia magnética nuclear, Calorimetría diferencial de barrido, prueba de impacto Izod, determinación de índice de fluidez y microscopia electrónica de transmisión.

### **2.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).**

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es una de las herramientas, comúnmente más usadas para el estudio de los polímeros. El método IR es rápido y sensitivo, sus técnicas de muestreo son fáciles, la operación del equipo es simple, así como el servicio y mantenimiento. Finalmente, la interpretación de los espectros no presenta una dificultad en particular y se puede aprender fácilmente, Obviamente se obtendrán

mejores resultados si el equipo es operado por un experto en esta técnica.

Los átomos de una moléculas orgánicas vibran debido a la energía térmica, cada molécula tiene un punto de vibración resonante, análogo a la resonancia de estructuras mecánicas. Por lo tanto, la radiación electromagnética que incide en un material es absorbida únicamente en frecuencias correspondientes a las vibraciones moleculares, por lo que si se grafica la intensidad de radiación transmitida versus frecuencia, se obtienen las bandas de absorción del material (espectro de absorción).

La espectroscopia IR permite medir los niveles de energía vibracional de las moléculas. Los parámetros de bandas característicos, medidos en espectroscopia IR son: frecuencias (energía), intensidad (carácter polar), forma de la banda y la polarización de varios modos, esto es, la dirección de transición-momento del sistema molecular. Dado que los niveles de energía vibracional son diferentes para cada molécula (y sus isómeros), el espectro IR se puede considerar como la huella digital de la molécula. En el sentido, en que estos espectros registran la información más específica concerniente a la molécula. se tiene la siguiente definición:

El espectro de absorción IR de un compuesto es probablemente su principal propiedad física. Excepto para isómeros ópticos, dos compuestos con diferentes estructuras tendrán diferente espectro IR. En algunos casos, como en los que polímeros solo difieren ligeramente en el peso molecular, la diferencia puede ser virtualmente indistinguible. En

muchas ocasiones el espectro IR es la mejor y única manera de poder distinguir una de otra molécula<sup>[22]</sup>, a partir de patrones de absorción.

La espectroscopia IR se puede usar cuando se necesiten especificidad y selectividad química. Todos los procedimientos de identificación se basan en que los compuestos sean puros, pero como pocas veces las muestras lo son, entonces es necesario verificar su pureza antes de efectuar el análisis espectral.

Para muestras de polímeros, aditivos tales como. cargas, antioxidantes, lubricantes, y agentes desmoldantes pueden generar interferencias espectrales. Sin embargo, excepto por las cargas y plastificantes, los aditivos de proceso y estabilizadores generalmente son aproximadamente el 1% del total del polímero y contribuyen muy poco en el espectro. En los espectros de IR se emplea el número de onda,  $\nu$ , que es el número de ondas por centímetro, la relación entre  $\nu$  y la longitud de onda,  $\lambda$ , es:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda}(\text{mm}) \quad (10)$$

que también puede ser escrito como:

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 3 \times 10^{10} \text{ Hz} \quad (11)$$

La escala de número de onda es directamente proporcional a la energía y frecuencia vibracional de la unidad absorbida. Los números de onda característicos de algunos grupos funcionales se presentan en la tabla III<sup>[26]</sup>.

**TABLA III.** Posiciones de las bandas infrarrojas características de algunos grupos funcionales en cadenas poliméricas

Grupo	Intervalo de frecuencia (cm <sup>-1</sup> )
<i>Vibraciones por estiramiento C-H</i>	
=C-H	3280-3340
=C-H	3000-3100
C-CH <sub>3</sub>	2872, 2962 (+/- 10)
O-CH <sub>3</sub>	2815-2832
N-CH <sub>3</sub> (aromático)	2810-2820
N-CH <sub>3</sub> (alifático)	2780-805
CH <sub>2</sub>	2853, 2926 (+/- 10)
CH	2880-2900
<i>Vibraciones por estiramiento C=O</i>	
No conjugado	1700-1900
Conjugado	1590-1750
Amidas	1650
<i>Vibraciones Flexionantes C-H</i>	
CH <sub>2</sub>	1405-1465
CH <sub>3</sub>	1355-1395, 1430-1470

### 2.5.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (NMR).

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) es el estudio experimental de los niveles de energía de ciertos núcleos atómicos de moléculas en un campo magnético<sup>[23 y 24]</sup>. En un campo magnético dominan las propiedades magnéticas del núcleo. Todos los núcleos atómicos poseen características conocidas como su spin nuclear.

Ciertos núcleos atómicos que tienen un número adicional al de sus protones o neutrones posee un spin diferente de cero. Por ejemplo el principal isótopo del Hidrógeno, Sodio y Fósforo. Como el núcleo está cargado positivamente el spin está en su eje, el movimiento cargado crea un momento magnético,  $\mu$ , que tiende a alinearse con el campo magnético.

Actualmente el movimiento térmico de la molécula hace que el momento magnético se balancee. El torque hace que el momento magnético actúe similar a un sube y baja, y esto precede alrededor del eje del campo magnético externo a una frecuencia que depende de la fuerza del campo. La mecánica cuántica indica que un núcleo con spin  $I_S$  es caracterizado por un momento angular con un spin con número cuántico  $I$  y si se relaciona con el campo magnético,  $\mu$ , por:

$$\mu = \gamma h I \quad (12)$$

Donde  $\gamma$  es el radio de giro(rad/G-s), y  $h$  es la constante de Plank dividida por  $2\pi$

El núcleo con un número de spin de cero ( $I=0$ ) no es observable en experimentos NMR. Los núcleos de principal interés para la química de los polímeros son: el protón ( $^1\text{H}$ ,  $I = 1/2$ ), el deuterio ( $^2\text{H}$ ,  $I = 1$ ), el  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ) y  $^{19}\text{F}$  ( $I = 1/2$ ).

Los dos factores que la sensibilidad y utilidad de un núcleo para la espectroscopia NMR son la abundancia natural y el radio de giro. Por ejemplo: para el isótopo  $^1\text{H}$  es 100% abundante naturalmente y tiene un radio de giro grande, y esto hace que el  $^1\text{H}$  sea el núcleo más sensible para el estudio de NMR.

El spin nuclear genera un pequeño campo magnético, y en la ausencia de un campo magnético, la orientación de este dipolo es aleatoria. Sin embargo, cuando una muestra es colocada en un campo magnético homogéneo, los dipolos pueden alinearse con las líneas de inducción o fuerza en la aplicación del campo magnético.

Porque las moléculas están en constante movimiento térmico, porque las moléculas interactúan entre sí, el movimiento térmico puede causar los momentos magnéticos de muchos de los protones en puntos aleatoriamente. El promedio de la magnetización neta puede ser preferentemente alineado a lo largo del campo magnético. El promedio de estos momentos magnéticos es llamado equilibrio térmico magnético.

El espectro de  $^1\text{H}$  NMR de un polímero puede ser obtenido en estado sólido o en solución. Si el polímero es soluble, se puede obtener un espectro de alta resolución. El resultado es un espectro que presenta

muchos picos de absorción que reflejan diferencias en el ambiente de protones, por lo que pueden dar una información con detalle casi increíble acerca de la estructura molecular.

En espectros NMR se deben de analizar los siguientes aspectos:

- a) El número de señales nos indica cuantos tipos de protones hay en una molécula.
- b) Las posiciones de las señales nos dicen algo acerca del ambiente electrónico y de cada tipo de protón.
- c) Las intensidades de las señales nos indican cuantos protones y de que tipo hay; y
- d) La división de una señal en varios picos nos revela el ambiente de un protón con respecto a otros protones cercanos.

En una molécula, los protones rodeados del mismo ambiente absorben a la misma intensidad del campo: protones de ambientes diferentes, absorben intensidades distintas.

Un conjunto de protones del mismo ambiente son equivalentes; por consiguiente, el intervalo de señales del espectro NMR nos revela el número de conjuntos de protones equivalentes que contiene la molécula, es decir, cuantos tipos de protones tiene.

El número de señales de un espectro NMR indica la cantidad de tipos de hidrógeno que contiene una molécula, así como la posición de las señales nos ayuda a identificar el tipo de protones: si son

aromáticos, alifáticos, primarios, secundarios a terciarios, si son bencílicos, vinílicos, acrílicos; o bien si son adyacentes a halogenuros u otros grupos. estos diferentes tipos de protones tienen ambientes electrónicos distintos, siendo estos últimos los que determinan la parte del espectro en la que absorbe el protón.

### *2.5.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).*

Las temperaturas a las que ocurre las transiciones físicas son importantes, en calorimetría se pueden observar algunos cambios sutiles de la estructura cuando la muestra de polímeros es comparada con otro material que está sometido a un proceso de calentamiento, pero que no sufre ninguna transición. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) opera por medición de la cantidad de calor requerida para mantener la temperatura de la muestra en un valor dado por el programa de temperatura.

En el equipo utilizado para este análisis: DuPont Instrument 9900 Computer/Thermal Analyzer, la medición se hace determinando el flujo de calor de la muestra a un termopar externo, la medición se compara con la de un material de referencia que tiene un calor específico conocido. El calor específico de la muestra se determina comparando la lectura obtenida del instrumento, corregida para el blanco, a una temperatura constante, con la obtenida a una velocidad constante de calentamiento o enfriamiento.

La distribución de calor es proporcional a la rapidez de calentamiento, al peso de la muestra, y a su capacidad calorífica. La referencia para esta medición debe de ser seleccionada con cuidado, y es esencial establecer una curva de calibración con mediciones de diferentes materiales con valores de fusión conocidos.

Esta determinación es aplicable a la medición de la temperatura de transición, calores específicos, y calores de transición o reacción para todos los materiales no volátiles, El intervalo de temperatura cubierto es de -100 a 600 °C, pero mediciones por debajo de la temperatura ambiente requieren de accesorios de enfriamiento. La temperatura de transición vítrea se da cuando comienza el movimiento de los segmentos del polímero.

#### *2.5.4 Índice de Fluidéz del Material Fundido (FMI)*

El índice de fluidez es un indicador de flujo para materiales fundidos, el cual se usa para comparar diferentes grados de un material polimérico. El equipo para desarrollar esta prueba consiste en un cilindro, donde se funde el material, el cual se somete a una presión por medio de un pistón que soporta un peso y tiene un dado capilar en el fondo.

El método consiste en hacer fluir el material fundido a través del dado capilar y medir el producto al cortar y pesar secciones del material extruido a tiempos determinados. El índice de fluidez del material

fundido (FMI) se define como el peso expelido, en gramos por cada 10 minutos.

El índice de fluidez puede variar mucho entre las clases de un tipo de polímero, por ejemplo en el polietileno de baja o de alta densidad o el polipropileno o poliestireno, la diferencia principal que refleja el índice se considera como un simple indicador de este peso, aunque no refleja ninguna guía respecto a su valor absoluto<sup>[36]</sup>. El FMI se determina mediante la norma ASTM D-1238-90b.

#### *2.5.5 Prueba de Impacto Izod.*

Las pruebas de impacto normalmente se llevan a cabo en un medidor de impacto Izod, el cual está diseñado para determinar la resistencia al impacto y fractura de materiales, este cubre el intervalo de resistencia de los plásticos. El impactómetro consiste en una base con mordazas para sujetar la muestra, y tiene un péndulo que está montado en un soporte anti-fricción, este se levanta hasta una altura determinada para realizar la prueba. La muestra se sujeta con las mordazas verticalmente y se fractura de un solo golpe con el martillo del péndulo, asegurando que la ranura se encuentre en la zona de impacto. Se debe de utilizar un martillo con cabeza de dimensiones proporcionales a la

muestra. La fuerza de impacto necesaria para romper la muestra se reporta en términos de energía absorbida por unidad de espesor de la muestra.

### *2.5.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).*

La microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), es una técnica poderosa para determinar la organización molecular y aspectos topológicos de los polímeros, depende de las diferencias de densidad presentes en la muestra para revelar la información morfológica. Esta técnica emplea un rayo de electrones en vez de un rayo de luz, empleado en la microscopia convencional.

La imagen por TEM, vista en una pantalla fluorescente, es capaz de obtener una resolución de tan solo algunos nanómetros. La preparación de la muestra, comúnmente es el principal problema, debido a que se requiere de un espesor menor a 1000 nanómetros. Las muestras se preparan por técnicas de microtomo, fractura o depositadas en una superficie, etc. Generalmente se emplea un agente de contraste para lograr una mayor definición en las imágenes.

La TEM se utiliza para estudiar elastómeros, cristalización de polímeros en solución, estructuras cristalinas de polímeros que cristalizan en masa, dispersión de fases en mezclas de polímeros, morfología de partículas y formación y distribución de grietas en rupturas.

## ***2.6 Miscibilidad entre PVC y PMMA.***

Para lograr un desempeño adecuado de los materiales, debe de existir cierta afinidad -miscibilidad- entre la parte vítrea de las partículas y la matriz de PVC, por lo que se presenta a continuación un resumen de la compatibilidad del poli(metacrilato de metilo) con el PVC.

### ***2.6.1 Parámetros de Solubilidad.***

El parámetro de solubilidad de un polímero se define como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva en estado amorfo a temperatura ambiente. Formalmente, la energía cohesiva de compuestos orgánicos se puede dividir en tres partes, correspondientes con los tres tipos de fuerzas de interacción: Dispersiva, polar y puente de hidrógeno. Las fuerzas de Dispersión son el resultado de las fluctuaciones de dipolo atómico formado a partir de un núcleo positivo y una nube electrónica negativa, esto ocurre en todas las moléculas y usualmente contribuye predominantemente en parte de la interacción intermolecular<sup>[25]</sup>.

Las fuerzas polares se pueden dividir en dos tipos: dipolo permanente e inducido. Dos moléculas, cada una conteniendo un dipolo permanente, puede formar interacciones Keesom. Estas interacciones son el resultado de la orientación dipolo-dipolo simétrica. Dos moléculas, una de las cuales contiene un dipolo permanente, puede formar una interacción inducida por polarización de una molécula que no presenta dipolo.

Las fuerzas de puente de Hidrógeno son interacciones moleculares reactivas, estas se explican como: aceptor-donador de par electrónico, donador-aceptor de protón y ácido-base de lewis. las interacciones entre las fuerzas por puente de hidrógeno también son asimétricas, esto es, se requiere del tipo-donador y tipo-aceptor molecular para que exista puente de hidrógeno. El PVC es un buen donador de protones, se espera que la miscibilidad mejore con polímeros del tipo aceptor de protones.

Los parámetros de solubilidad representan la energía requerida para separar moléculas en un líquido condensado o sólido en moléculas individuales en una fase vapor. Esta puede ser propiamente separada en sus tres componentes, se expresa de la siguiente manera:

$$\delta^2 = \delta^2_d + \delta^2_p + \delta^2_h \quad (13)$$

Donde  $\delta_d$  = componente dispersivo de  $\delta$

$\delta_p$  = componente polar de  $\delta$

$\delta_h$  = componente por puente de hidrógeno de  $\delta$ .

Para polímeros, los parámetros de solubilidad pueden ser determinados a partir de hinchamiento de polímeros en disolventes o por parámetros característicos de disoluciones diluidas. Similarmente a otras propiedades termodinámicas, los parámetros de solubilidad pueden ser estimados basándose en la estructura química de las moléculas.

Teóricamente, una mezcla polímero-polímero miscible es un fenómeno relativamente raro porque los polímeros son materiales de un peso molecular muy grande.

Un peso molecular grande es desfavorable para la aleatoriedad de un sistema y reduce la entropía teniendo un valor pequeño en el mezclado. Cuando dos polímeros son mezclados, estos usualmente no se mezclan uno con el otro, y ocurre una separación de fases con una pequeña interfase entre ambas fases, que tiene su propia temperatura de transición vítrea distintiva.

Estas mezclas inmiscibles usualmente tienen pobres propiedades mecánicas porque las dos fases no están ligadas una a otra por algún vínculo físico ó químico. El grado de la similaridad en la estructura de dos polímeros puede ser calculada usando la distancia en coordenadas de 3 dimensiones, se define como:

$$\delta_M = [(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2]^{1/2} \quad (14)$$

Las mezclas de PVC con otros polímeros son de las familias de polimezclas, más comúnmente comercializadas. Una de las razones para

esta situación es el incentivo práctico que involucran el desarrollo de plastificantes permanentes que reducen la degradación térmica y/o mejoran la resistencia al impacto.

### *2.6.2 Compatibilidad entre el PVC y el PMMA.*

La determinación de los parámetros de solubilidad en mezclas de PVC con homopolímeros amorfos, es una de los sistemas más sencillas para determinar la compatibilidad entre ambos polímeros. Se han reportado pocos trabajos en este campo, debido a que los homopolímeros no ofrecen una aleatoriedad en su variación estructural y principalmente, los parámetros de solubilidad no son lo bastante contundentes y no ofrecen una miscibilidad significativa en la mezcla.

El efecto de la tacticidad de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) en la compatibilidad se ha estudiado por Huang<sup>[25]</sup>. Las mezclas de PVC convencional y PMMA con diferentes tacticidades fueron obtenidas a partir de mezclado en fundido, en solución y por métodos de precipitación de soluciones, la T<sub>g</sub> de cada mezcla se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de calentamiento de 8°C/min. y por medidas dinámico mecánicas en un intervalo de 20 a 170°C.

De estos estudios, se ha concluido que el PVC y el PMMA isotáctico (i-PMMA) forman un sistema inmiscible con separación de

fases, y son encontradas dos Tg's en el intervalo completo de composición de las mezclas.

Por otra parte se encontró que las mezclas de PMMA sindiotactico (s-PMMA) y PVC presentan una mayor miscibilidad en composiciones de hasta un 60% en peso de s-PMMA. En contenidos mas altos de s-PMMA esta Tg no cambia mucho pero presenta una segunda Tg por encima de los 120°C, es decir el valor de s-PMMA puro. Estos resultados indican que se forma un sistema miscible hasta un 60% en peso de s-PMMA. Mas allá de esta concentración, en mezclas con alto contenido de s-PMMA se presenta una separación de fases.

Si se toman en cuenta las diferencias de pesos en las unidades monoméricas, se aprecia que la composición 60/40 de s-PMMA/PVC corresponde a la relación de monómeros 1:1, esto es, el resultado muestra que la interacción entre el PVC y el s-PMMA es debida en parte a las interacciones específicas entre las unidades monoméricas, posiblemente interacciones tipo puente de hidrógeno, y alguna asociación 1:1 es formada con s-PMMA y el PVC.

Esta variación se presenta debido a sus diferencias estructurales, el i-PMMA tiene una conformación helicoidal mientras que es s-PMMA es un estructura plana. La estructura helicoidal hace que los grupos éster tengan una menor interacción intermolecular. Debido a que la microestructura del a-PMMA comercial es mucho más sindiotactico que isotáctico, esto nos lleva a que las mezclas de un a-PMMA con PVC

presentan casi los mismos resultados de DSC Y DMA que las mezclas de s-PMMA con PVC, y este sistema puede ser considerado como miscible.

Huang y colaboradores<sup>(23)</sup> encontraron que, por medio del cálculo de parámetros de solubilidad para el sistema PVC/a-PMMA, esta mezcla es miscible. La formación de esta mezcla ha sido atribuida a las interacciones específicas entre las moléculas vía interacciones puente de hidrógeno ó dipolo-dipolo  $C=O \cdots C-Cl$ . El PVC es capaz de actuar como un débil donador de protones y los grupos éster presentes en el a-PMMA como aceptores débiles de protones, por lo que las mezclas de PVC con a-PMMA exhiben característicasceptoras en las interacciones por puente de hidrógeno.

**Tabla IV.** Componentes de parámetros de solubilidad en tres dimensiones, parámetro total de solubilidad y distancia entre PVC y homopolímeros.

Polímero	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta$	$\delta_M$	Observación
PVC	17.7	12.2	3.0	21.7	-----	-----
a-PMMA	16.5	5.7	9.0	19.7	10.1	Miscible
PBT	17.9	4.0	9.0	20.4	8.9	Miscible
PB	15.5	0	0	15.5	12.8	Inmiscible

Analizando los datos reportados por Huang y colaboradores, que se presentan en la tabla IV. Se encontró que los parámetros de solubilidad del PVC y el a-PMMA solo tienen una diferencia de dos unidades y que el

parámetro de solubilidad de la mezcla es de 10.1 unidades, este valor usualmente determina la miscibilidad existente entre el PVC y el a-PMMA, lo que se puede usar como un criterio para determinar miscibilidad de la mezcla.

## **CAPITULO III.**

### **3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

#### ***3.1 Síntesis de Partículas Núcleo-Coraza.***

La síntesis de las partículas estructuradas se llevo a cabo en dos etapas, la primera etapa se hizo en un reactor por lotes de vidrio de 2 litros de capacidad, de doble pared, provisto de agitación constante y conectado a un sistema de control de temperatura. La segunda etapa se realizo en un reactor semicontinuo de vidrio con capacidad de 2 litros, de doble pared provisto con agitación constante y conectado a un sistema de control de temperatura. El sistema de adición es una bomba dosificadora marca Sage Instruments modelo 335, conectada al reactor por medio de una manguera. En las figura 9 y 10 se muestran un esquema de dichos reactores.

Los monómeros utilizados son: Acrilato de Butilo (BA), Acrilato de 2-Etil-Hexilo (2EHA) y Metacrilato de Metilo (MMA), proporcionados por Celanese y Egon-Meyer, los cuales son de grado industrial con un 99 % de pureza.

Para eliminar el inhibidor de los monómeros, se usó una solución de NaOH al 3%, los lavados se practicaron con ayuda de un embudo de

separación, al cual se agregaron volúmenes iguales de monómeros y de solución de NaOH, agitando vigorosamente para facilitar el mezclado de los líquidos. Cada volumen de monómero se sometió a dos lavados con NaOH y posteriormente a dos enjuagues con agua destilada y desionizada.

**TABLA V.** Formulación para preparar látex de semillas de PBA  
y semillas de P(2EHA)

Semillas de PBA		Semillas de P(2EHA)	
Reactivo	Cantidad	Reactivo	Cantidad
BA	300 ml.	2EHA	300 ml.
Agua dest. y desion.	670 ml.	Agua dest. y desion.	670 ml.
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2.43 gr.	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2.43 gr.
LSS	3.75 gr.	LSS	3.75 gr.
Bicarbonato de Na	4.0 gr.	Bicarbonato de Na	4.0 gr.
Temperatura oper.	65 °C	Temperatura oper.	65 °C
R.P.M.	250	R.P.M.	250
Tiempo de reacción	12 Hrs.	Tiempo de reacción	12 Hrs.

El iniciador que se utilizó fue persulfato de potasio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) grado reactivo (BAKER) y para controlar el pH se utilizó bicarbonato de sodio (BAKER). El emulsificante empleado es el Lauril Sulfato de Sodio, LSS (BAKER).

### REACTOR EN SEMICONTINUO

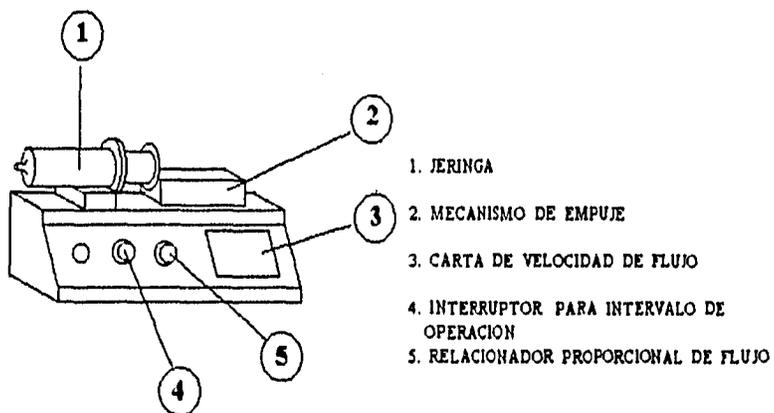
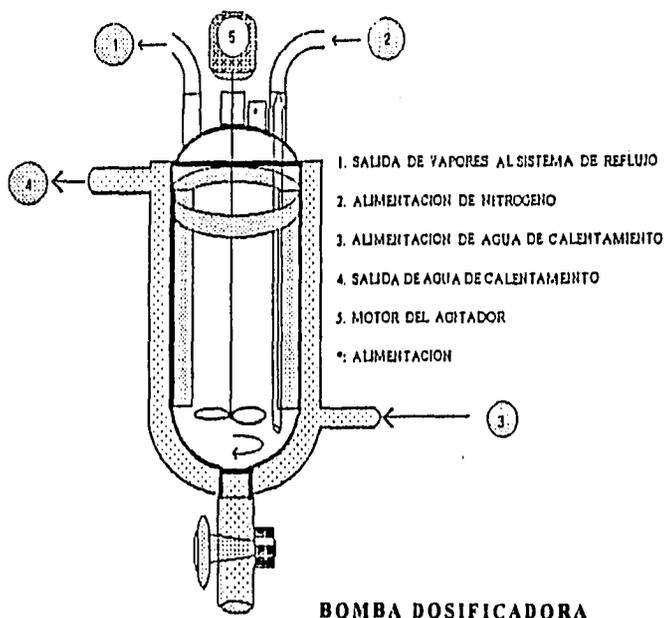


Figura 10. Esquema del reactor semicontinuo y la bomba dosificadora empleados en la segunda etapa de polimerización.

Para la síntesis de las semillas, primera etapa, al iniciar cada corrida se colocaron en el reactor las cantidades totales de: agua, controlador de pH, emulsificante y monómero.

Se inició la agitación y el calentamiento del sistema a 65 °C, cuando menos 20 minutos antes de agregar el iniciador, se burbujó lentamente nitrógeno para eliminar el oxígeno residual y así mantener una atmósfera inerte. La cantidad de cada sustancia y demás condiciones se muestran en la Tabla V.

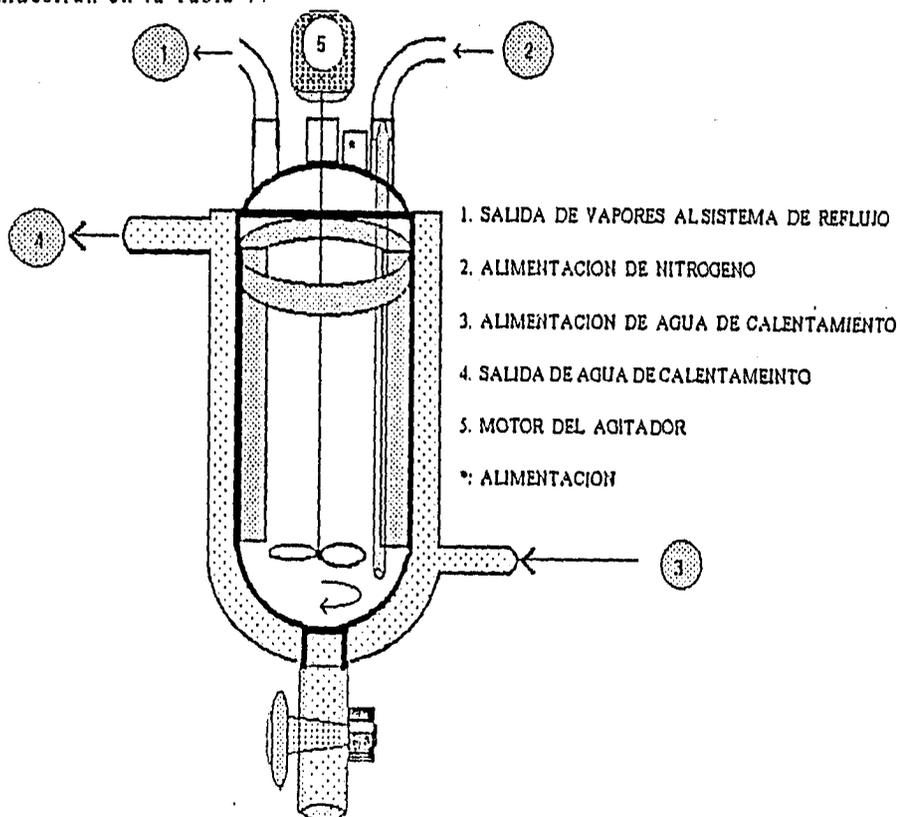


Figura 9. Esquema del reactor por lotes utilizado en la primera etapa de polimerización.

La segunda etapa, síntesis de las partículas estructuradas, se llevo a cabo mediante un proceso semicontinuo. Al inicio de cada corrida se colocan en el reactor el agua y la semilla, se inicia la agitación y se calienta el sistema antes de agregar el iniciador. Se burbujea lentamente nitrógeno para minimizar la concentración de oxígeno y mantener una atmósfera inerte. Al llegar a la temperatura establecida, se agrega el iniciador y se inicia la adición de monómero de metacrilato de metilo. En la tabla VI, se dan las cantidades utilizadas en este trabajo.

**TABLA VI.** Formulación para preparar látex de partículas estructuradas de PBA/PMMA y P(2EHA)/PMMA.

Copolímero CS	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4
Reactivo				
Semilla de PBA	200 ml.	-----	200 ml.	-----
Semilla de P(2EHA)	-----	200 ml.	-----	200 ml.
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.48 gr.	0.48 gr.	0.48 gr.	0.48 gr.
Agua dest. y desion.	320 ml.	320 ml.	320 ml.	320 ml.
MMA	60 ml.	60 ml.	30 ml.	30 ml.
Temperatura	65 °C	65 °C	65 °C	65 °C
R.P.M.	250	250	250	250
Tiempo de adición	4 hrs.	4 hrs.	2 hrs.	2 hrs.
Tiempo de reacción	6 hrs.	6 hrs.	6 hrs.	6 hrs.

El producto final de cada reacción en semicontinuo se precipitó con 300 ml. de una solución de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  por cada 50 ml. de látex, la precipitación se realizó por goteo del látex en la solución de sulfato de aluminio, a una velocidad de agitación de 300 r.p.m. a temperatura ambiente. Después se seco a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 hrs.

### ***3.2 Caracterización del Polímero.***

Las conversiones se calcularon por medio del método gravimétrico. La composición promedio de los polímeros sintetizados se determinó por espectroscopia de RMN- $\text{H}^+$ , usando un espectrómetro Varian EM-390 de 90 Hz, se utilizó  $\text{CHCl}_3$  como disolvente.

La determinación de grupos funcionales en la estructura de los polímeros se determinó por espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) por reflectancia horizontal totalmente atenuada (HATR) sobre los materiales en forma de película, empleando un espectrómetro Perkin-Elmer de la serie 1600.

La determinación de la Morfología de las partículas sintetizadas se determino utilizando Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), utilizando como agente de contraste ácido fosfotúngstico. Empleando un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo 100CX.

Además, la determinación de las temperaturas de transición vítrea ( $\text{Tg}'\text{s}$ ) de los polímeros obtenidos, fueron determinadas por Calorimetría

Diferencial de Barrido (DSC) en un equipo Dupont Instrument 9900 Computer/Termal Analyzer, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min., en un intervalo de temperatura de -120 °C a 180 °C.

### 3.3 Preparación de las formulaciones de PVC rígido.

Las formulaciones de PVC se prepararon en un mezclador intensivo, marca Diosna modelo Labormischer R 10 A, de 4 aspas, a 1500 R.P.M. Se agregaron los reactivos en el siguientes orden: resina de PVC (Primex 250, K 60), estabilizador de estaño (tioglicolato de estaño), aceite epoxidado de soya, modificador de impacto, modificador de flujo, ácido esteárico y glicerato, todos de grado comercial surtidos por EIQA y modificadores de impacto obtenidos en este trabajo (CS-1, CS-2, CS-3 y CS-4) y comercial del tipo MBS (Kane BB-522 de R & H). Las cantidades empleadas se muestran en la tabla VII.

**Tabla VII.** Formulación de Compuesto de PVC rígido.

Reactivo	PHR
Resina PVC	100
Estabilizador de estaño	3.0
Aceite epoxidado de soya	4.0
Modificador de Impacto	Variable
Modificador de Flujo	2.0
Ácido esteárico	1.5
Glicerato	0.5

Las cantidades de modificador de impacto utilizadas son: 0,3,8 y 12 phr (partes por cien de resina). Se espera hasta alcanzar los 90°C y entonces se deja enfriar a temperatura ambiente.

#### ***3.4 Preparación de muestras para Impacto Izod.***

Los compuestos obtenidos se hacen pasar por un molino de rodillos (150 °C - 160°C) con abertura de 3 mm. durante 5 minutos y se obtiene un laminado, este laminado se corta y prensa por espacio de 3 minutos a 300 psi y 175°C, para obtener probetas para impacto, de 3.17 X 12.7 X 5.35 mm. (espesor, largo y ancho) de acuerdo a la norma ASTM D-256-93-A, se enfrían a temperatura ambiente y se dejan por espacio de 24 hrs. a 25 °C.

#### ***3.5 Impacto Izod.***

Las pruebas de Impacto Izod, para cada compuesto, se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D-256-93-A, en un Impactómetro de péndulo marca Zwick modelo 5102 en el laboratorio de Investigación y Desarrollo de EIQSA.

#### ***3.6 Índice de Fluidéz (MFI)***

La determinación del índice de fluidéz en fundido se determinó en un equipo de MFI marca Kayeness Galaxy I modelo 7049 provisto

principalmente con una cámara de calentamiento, un pistón, una juego de pesas patrón, 10 kilogramos y un microprocesador digital. Los materiales se estudiaron de acuerdo con la norma ASTM D-1238-90b-A a 190 °C con una carga de 10 Kg.

## **CAPITULO IV.**

### **4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.**

#### ***4.1 Resultados de la Caracterización de Copolímeros y de Compuestos de PVC.***

Para relacionar el funcionamiento de los copolímeros con la aplicación dada, es necesario conocer sus propiedades. Los resultados obtenidos son:

##### ***4.1.1 Tamaño de Partícula y Conversión.***

El tamaño de partícula, de los copolímeros en emulsión, se determinó por dos métodos: Microscopía Electrónica de Transmisión y por medio de un analizador de partículas por Dispersión de Luz (Coulter modelo N4MD). Los resultados obtenidos de estos análisis se muestran en la tabla VIII.

#### 4.1.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear $H^+$ .

Del análisis de los espectros de NMR- $H^+$  se obtienen los resultados de la tabla IX. En la cual se muestra un ligero cambio en los valores experimentales y teóricos, lo cual puede deberse a los errores generados durante la síntesis de los copolímeros. En el apéndice A se muestran los espectros obtenidos.

#### 4.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo.

De acuerdo al análisis de los espectros de los materiales obtenidos, ver tabla X, los números de onda característicos de los acrilatos de butilo, 2-etil-hexilo y del metacrilato de metilo corresponden a los reportados en Aldrich. <sup>[37]</sup>

**Tabla VIII.** Tamaño de partícula promedio determinado por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) y por Dispersión de Luz (DL), y conversión de copolímeros y semillas

Resultados	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	PBA	P2EHA
Dp (MET) (nm)	106	100	99.3	90		
Dp (DL) (nm)	100	103	103	93.6	103	113
Conversión (%)	97	94	95	96	95	90

**TABLA IX.** Resultados de composición (fracción peso) real y teórica, por  $NMR-H^+$ , que presentan los modificadores de impacto.

MODIFICADOR DE IMPACTO	FRACCIÓN PESO TEÓRICA DE FASE ELASTOMÉRICA	FRACCIÓN PESO TEÓRICA DE FASE RÍGIDA	FRACCIÓN PESO EXPERIMENTAL (RMN) DE FASE ELASTOMÉRICA	FRACCIÓN PESO EXPERIMENTAL (RMN) DE FASE RÍGIDA
CS-1	0.495	0.505	0.511	0.489
CS-2	0.493	0.506	0.52	0.48
CS-3	0.663	0.337	0.60	0.40
CS-4	0.661	0.339	0.60	0.40

**TABLA X.** Números de onda experimentales de los copolímeros, y reportados de los homopolímeros.

Números de onda reportados de homopolímeros puros:			Números de onda experimentales de los copolímeros obtenidos:			
P2EHA	PBA	PMMA	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4
2969.4	2971.4	2970.9	2954	2926	2956	2954
2884.8	2884.2	1748.0	2875	2857	2873	2874
1745.6	1749.8	1638.9	1724	1724	1724	1724
1446.8	1414.5	1449.3	1447	1448	1448	1448
1410.4	1271.1	1312.4	1382	1381	1381	1382
1263.2	1193.9	1168.3	1239	1238	1240	1240
1187.4	1069.7	1018.2	1146	1146	1147	1146
1058.0	987.3	941.0	1061	1061	1062	1062
985.5	813.4	815.4	987	986	991	988
			839	840	841	841

Las bandas presentes en el intervalo entre 2990 y 2850 corresponden a las interacciones C-H características de los grupos metilo y etilo, las bandas de 1720 a 1750 indican la presencia de grupos =CH-CO-O-R correspondientes al grupo acrílico, también se presentan otras bandas características de los grupos acrílicos en los números de onda 1066, 985 y 815, además no se presentan bandas correspondientes a grupos aromáticos o de otro tipo. Con lo que se comprueba que se trabaja realmente con los sistemas estudiados. En el apéndice B se muestran los espectros obtenidos de IR.

#### 4.1.4 Calorimetría Diferencial de Barrido.

En la tabla XI se presentan las Temperaturas de Transición Vítrea obtenidas por Calorimetría Diferencial de Barrido. en el apéndice C se presentan los espectros de dicha prueba.

**TABLA XI.** Resultados de DSC: Temperatura de transición vítrea que presentan los modificadores de impacto.

MODIFICADOR DE IMPACTO	Tg's (°C) FASE ELASTOMÉRICA	Tg (°C) FASE RÍGIDA
CS-1	-45.3	119.1
CS-2	-65.7	119.0
CS-3	-43.5	117.0
CS-4	-59.5	111.7

#### 4.1.5 Microscopia Electrónica de Transmisión.

Como resultado de esta prueba sobre los materiales estudiados se obtuvieron las siguientes fotografías (X = 1000 aumentos):



Figura 11. Fotografía del copolímero CS-1 a 66X.

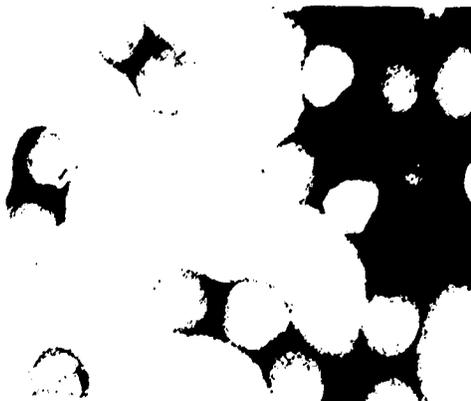


Figura 12. Fotografía del copolímero CS-1 a 130X.

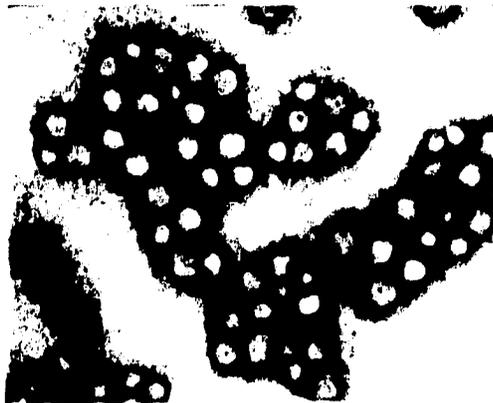


Figura 13. Fotografía del copolimero CS-2 a 66X

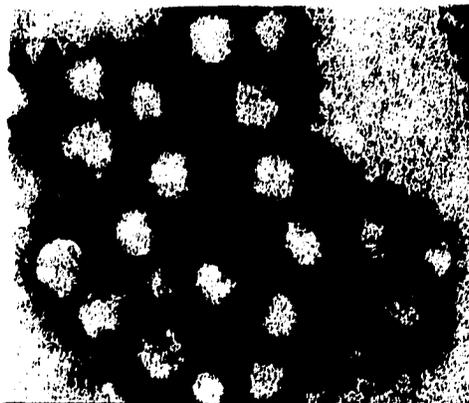


Figura 14. Fotografía del copolimero CS-2 a 130X



Figura 15. Fotografía del copolimero CS-3 a 66X

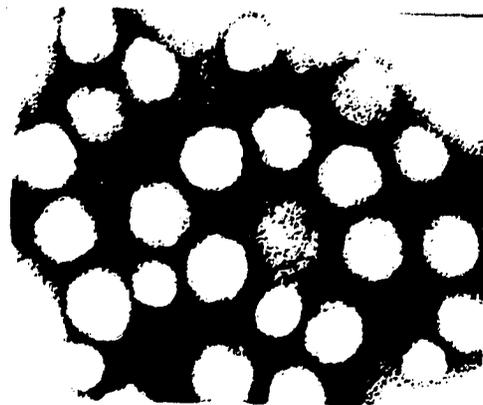


Figura 16. Fotografía del copolimero CS-3 a 130X

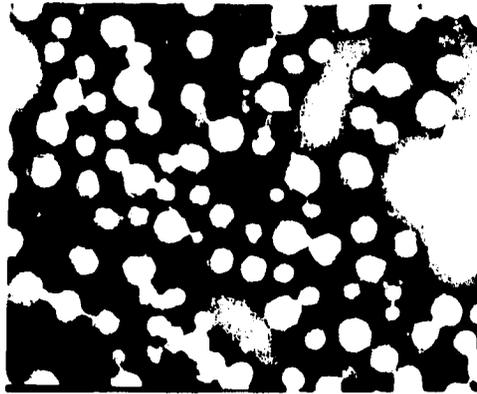


Figura 17. Fotografía del copolimero CS-4 a 66X

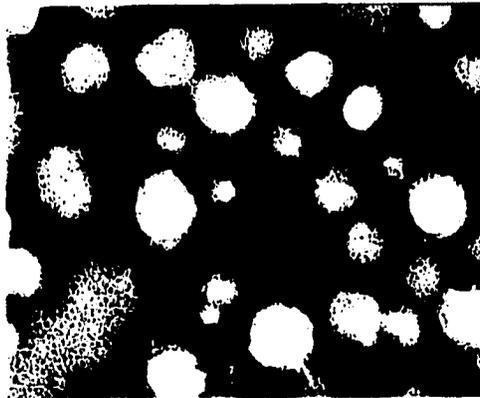


Figura 18. Fotografía del copolimero CS-4 a 130X

#### 4.1.6 Resistencia al Impacto.

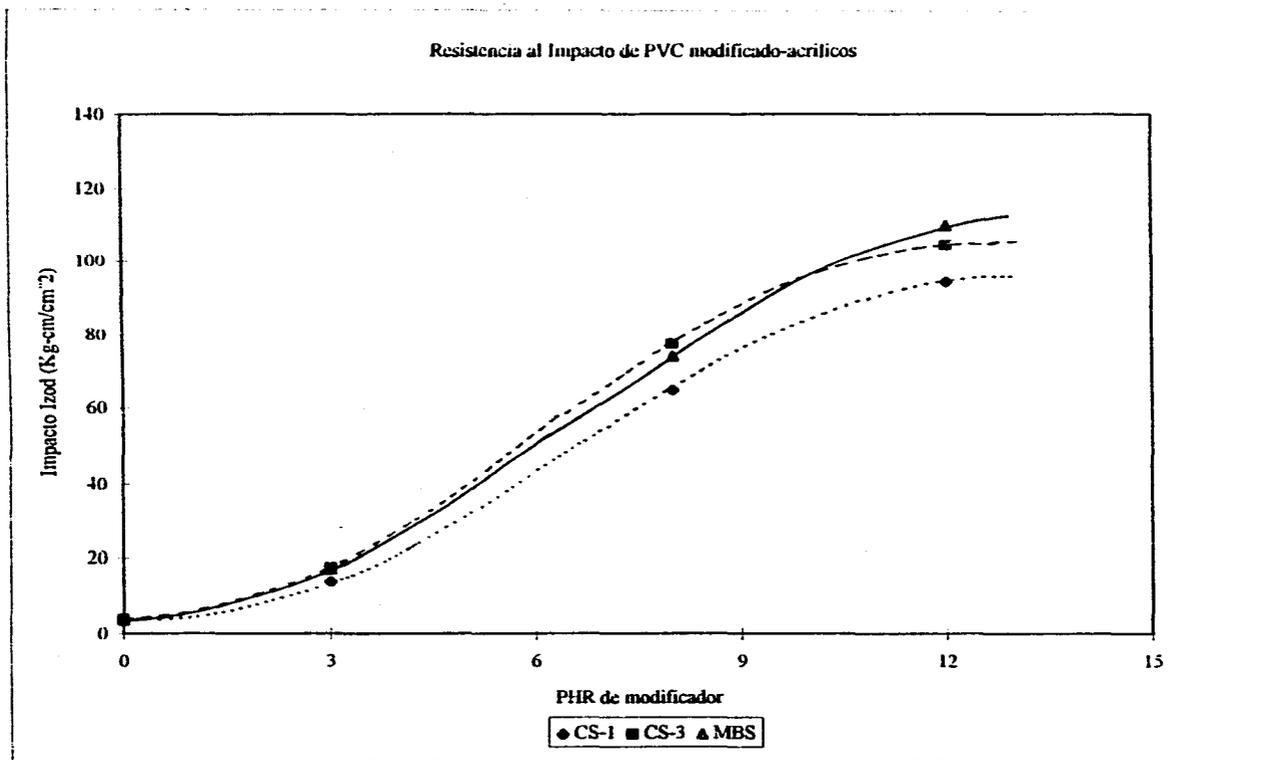
Los resultados de resistencia al Impacto se muestran en las figuras 19 y 20. En la figura 19 se muestra el comportamiento de los modificadores CS-1 y CS-3 comparados con el modificador (comercial) de MBS y en la figura 20 se presentan el comportamiento de los modificadores CS-2 y CS-4 comparados con el Modificador de MBS.

#### 4.1.7 Índice de Fluides

El índice de fluides (melt index) es una medida de la procesabilidad de cualquier polímero. Los resultados obtenidos de esta prueba se muestran en la tabla XI.

**Tabla XI.** Índice de fluides (g/10 min.) de los copolímeros obtenidos y del MBS.

	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	MBS
0 phr	12.80	12.80	12.80	12.80	12.80
3 phr	2.25	2.00	3.14	2.75	10.76
8 phr	1.75	1.35	2.38	1.46	9.74
12 phr	1.38	0.96	1.65	1.21	9.56



**Figura 19.** Modificadores CS-1 y CS-3 vs. MBS

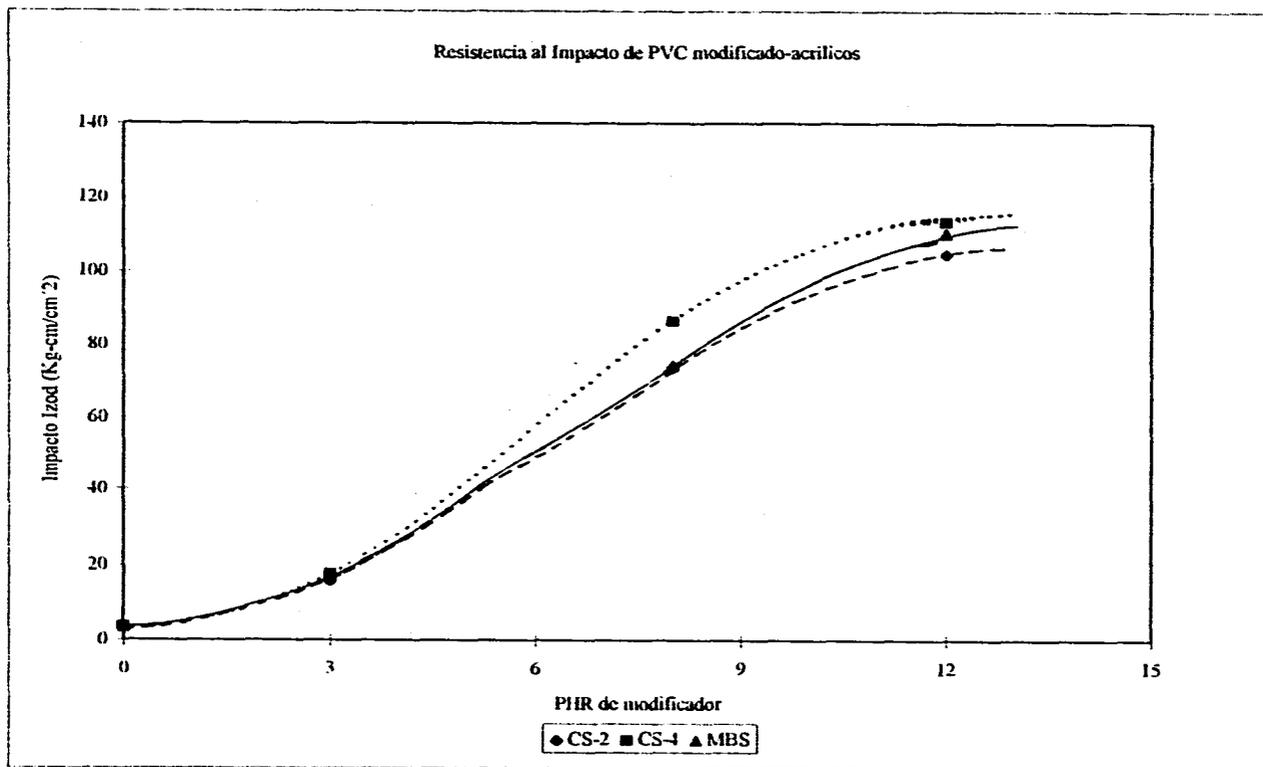


Figura 20. Modificadores CS-2 y CS-4 vs. MBS

## **4.2 Análisis.**

### **4.2.1 Tamaño de partícula y conversión**

Las partículas que presentan un mayor tamaño de partícula, (partículas en emulsión) son las correspondientes a los copolímeros CS-1 y CS-2, debido a que tienen mayor cantidad de metacrilato de metilo. Es posible que los valores de diámetro de partícula por dispersión de luz no sean muy confiables, debido a que esta determinación se realiza directamente sobre la emulsión, y como los polímeros son ligeramente hidrofílicos, las partículas se pueden hinchar, conteniendo en su interior agua.

Esto no ocurre por el método de Microscopía Electrónica de Transmisión, debido a que la muestra se prepara evaporando el exceso de agua de la emulsión diluida, quedando únicamente las partículas de látex en el portamuestras, permitiendo que la medición se lleve a cabo directamente a partir de las fotografías obtenidas.

De acuerdo a lo comentado en el capítulo 2, el tamaño de partícula de los modificadores comerciales utilizado es de entre 0.008 a 0.20  $\mu\text{m}$ . por lo que los materiales sintetizados se encuentran en este intervalo y presentan un buen funcionamiento como modificadores de impacto, esto se vera más adelante.

De acuerdo a lo presentado en la tabla VIII en todas las reacciones llevadas a cabo, para la obtención de las semillas y los copolímeros, se obtuvieron conversiones altas, lo que indica un buen rendimiento de las reacciones.

#### *4.2.2 Espectroscopia RMN.*

La variación que se presenta en los resultados de composición por RMN puede deberse principalmente a errores experimentales, sin embargo la variación existente entre los valores teóricos y experimentales es mínima.

#### *4.2.3 Espectroscopia IR.*

De acuerdo a los números de onda obtenidos, al comparar los experimentales con los reportados, tenemos que en los espectros de los copolímeros se encuentran las bandas correspondientes a los polímeros acrílicos que los componen, lo que confirma la presencia de los polímeros empleados en este estudio.

#### *4.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido*

La presencia de dos temperaturas de transición vítrea en cada copolímero, observada en los termogramas de las muestras CS-1, CS-2, CS-3 y CS-4 (apéndice C), asegura la presencia de dos fases en cada material.

#### *4.2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión.*

Las fotografías de los materiales obtenidos presentan formas esféricas de diámetro de partícula homogéneo que en algunos casos tiene una variación de (+/-) 0.001  $\mu\text{m}$ , En el presente estudio se trató de observar la estructura interna de las partículas, lo cual no fue posible, debido a que la superficie de estas es muy dura y no permite la penetración del agente de contraste en las partículas y solo permite observar el exterior de las partículas.

#### *4.2.6 Resistencia al Impacto.*

De la resistencia al impacto que presentan los compuestos de PVC rígido con los diferentes copolímeros obtenidos y el modificador de MBS, a diferentes concentraciones se tiene lo siguiente:

Al comparar los copolímeros CS-1 y CS-3 con el modificador de MBS (Metacrilato de metilo-Butadieno-Estireno) se obtienen comportamientos similares, el CS-1 presenta un poco inferior al del MBS y el CS-3 se comporta de manera similar, sin embargo a 12 phr (partes por cien de resina) este presenta un comportamiento menor al del MBS.

Comparando los copolímeros CS-2 y CS-4 con el modificador de MBS tenemos que el CS-2 presenta casi el mismo comportamiento que el MBS, disminuyendo ligeramente en el nivel de 12 phr. El CS-4 presenta, a lo largo de todo el intervalo de estudio, un comportamiento superior al

del MBS, obteniéndose así un material con mejores propiedades que las obtenidas con el MBS.

#### *4.2.7 Índice de Fluidéz.*

De acuerdo a lo mostrado en la tabla XI se observa una disminución general en el índice de fluidéz por la presencia de los modificadores de impacto, esto se debe a la presencia de la fase elastomérica contenida en la matriz de PVC. (esta prueba se aplicó en los compuestos de PVC): Sin embargo el que tiene mayor índice de fluidéz a mayor concentración es el MBS, lo que muestra una desventaja de los copolímeros obtenidos frente al MBS. Se esperaba que el PMMA que predomina en la parte externa de las partículas de copolímero tuviera la función de hacer compatible la fase elastomérica presente con la matriz de PVC, esto puede ser cierto parcialmente debido a que el material presenta una fase homogénea a simple vista y el material a pesar de ser difícil de procesar presenta una buena resistencia al impacto y buen aspecto físico.

#### *4.3 Discusión.*

Se encontró en los sistemas estudiados que el tamaño de partícula es un factor importante en la modificación de impacto en PVC, ya que a menor tamaño de partícula, la modificación al impacto es mejor. Es decir, que con un mismo tamaño de partícula de las semillas y cambiando la cantidad de metacrilato de metilo los copolímeros obtenidos modifican mejor el impacto en el PVC.

Otra cosa relevante es que empleando un polímero con Tg cercana a la del polibutadieno, la modificación de impacto en PVC es más eficiente. Esto se observa en los sistemas estudiados, porque los copolímeros con acrilato de 2-etil-hexilo confieren mayor resistencia al impacto que los copolímeros que contienen acrilato de butilo, y modifican de manera similar a los copolímeros que contienen butadieno.

La morfología de las partículas en los materiales obtenidos es difícil de definir ya que por medio de la Microscopía electrónica no se observan dos fases en las partículas. Lo que se puede asegurar es que las partículas presentan una morfología estructurada de algún tipo, basándose en las siguientes observaciones:

a) En las fotografías de las partículas solo se observa una fase en forma de círculos, que representan a las esferas de dichas partículas. Si se presentara una fase diferente, esta sería totalmente amorfa debido a la naturaleza de los poliacrilatos de butilo y 2-etil-hexilo.

b) Cuando se purifican los polímeros de acrilato de butilo y acrilato de 2-etil-hexilo, obtenidos durante la formación de semillas, los materiales son sólidos amorfos con propiedades elastoméricas y adhesivas. Los copolímeros de acrilato de butilo/metil metacrilato y acrilato de 2etilhexilo/metil metacrilato, al ser extraídos del látex, se obtienen en forma de polvo blanco y no presenta propiedades elastoméricas o adhesivas.

c) Los copolímeros presentan dos temperaturas de transición vítrea, que corresponden a la fase elastomérica y a la fase vítrea de estos.

## CAPITULO V.

### **5. CONCLUSIONES.**

En el presente trabajo se logró la síntesis de cuatro copolímeros que al ser mezclados con PVC, le brindan resistencia al impacto con resultados alentadores para futuras investigaciones, llegando a las siguientes conclusiones:

\* Se logró la modificación de impacto de resinas de PVC rígido partir de la integración, en este, de un sistema constituido por una fase elastomérica dentro de una fase rígida y compatible, parcial o totalmente. Obteniéndose materiales de PVC-modificado capaces de absorber niveles de impacto similares a los obtenidos con un modificado comercial.

\* El tamaño de partícula y contenido de elastómero de los copolímeros obtenidos es un factor importante en la funcionalidad de estos, siendo que a menor tamaño de partícula estructurada, y a mayor contenido de elastómero, la resistencia al impacto del PVC se ve favorecida.

\* Los materiales obtenidos presentan ciertas dificultades durante el procesado, como incremento en el consumo de energía y degradación del material. Es posible disminuir estos factores con algún modificador de flujo, o bien, modificar la estructura de las partículas desde la polimerización, para lograr una procesabilidad adecuada sin perder su funcionalidad de modificador de Impacto.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. PVC, Documental Promocional, editado por ANIQ (Asociación Nacional de la Industria Química) México D.F. 1988.
2. Ullmann's "Encyclopedia of Industrial Chemistry", Fifth edition, Edited by Barbara Elvers, Cambridge, New York, NY, 1993.
3. Martínez A. Antonio y Rodríguez E. Fernando, Tesis, UNAM, Facultad de Química, 1996.
4. Kirk-Othmer Donald. "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 23, pag. 886, Edited by John Wiley & Sons, New York 1995.
5. Encyclopedia of PVC, Edited by L. I. Nass, Marcel Dekker, Inc. N. Y. Vol 2 1977.
6. Lagos, G. Tesis, Facultad de Química, UNAM, 1993.
7. Odian, George. "Principles of Polymerization". Edited by John Wiley & Sons, New York, 1991.
8. Harkins, W. D., J. Chem. Phys., 13:381, 1945.
9. Harkins, W. D., J. Chem. Phys., 14:47, 1946.
10. Harkins, W. D., J. Am. Chem. Soc., 69:1428, 1947.
11. Harkins, W. D., J. Polym. Sci., 5:217, 1950.
12. Polymer: Polymer Characterization and Analysis, Editor: Jacqueline I. Kroschwitz, USA, 1990.

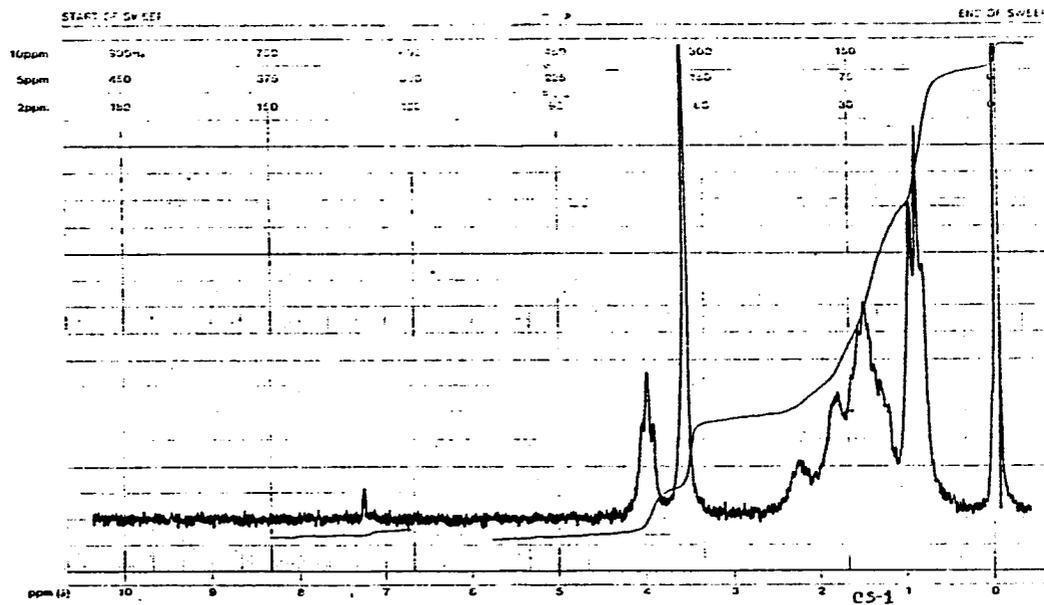
13. Mertz , E.H., Claver, G. C., and Baer, M., J. Polym. Sci., 22, 325 (1956).
14. Bucknall, C. B., and Smith, R. R., Polymer, 6, 437 (1965).
15. Newman, S., and Strella, S., J. Appl. Polym. Sci., 9, 2297, (1965).
16. Kambour, R. P., Nature (London), 195, 1299 (1962).
17. Sternstein, S. S., Ongchin, L., and Silverman, A., Appl. polym. Symp., 7, 175 (1968) .
18. Velázquez C. Rodrigo, Tesis, UNAM, Facultad de Química, 1990.
19. Ugelstad J. y Hansen F. K. 1976, Rubber Chemistry an Tecnology 49:3.
20. Smith, W. V., Ewart, R. H., J. Chem. Phys. 16:592, 1948.
21. Smith, A. Lee, Appl. Spectrosc. 41,1101, 1987.
22. People, J. A., Schneider, W. G., Bernstein, H. J. "High Resolution Nuclear Magnetic resonance, Mc Graw-Hill, New York 1959.
23. Abregam, A., "The Principles of Magnetic resonance", Oxford, New York, 1961.
24. Harris, R. K., Mann, B. E., "NMR and Periodic table", Academic Press, London, 1978.
25. Huang, Jan-Chan. Chang, C. David & Deanin, D Rudolph, Advances in Polymer Technology, 12, No. 1, 81-90 (1993) John Wiley & Sons, N.Y..
26. Rodríguez, Ferdinand. "Principios de Sistemas de Polímeros" Editorial El Manual Moderno. México 1984.

27. Ureta B. Ernesto. "Estabilizadores Térmicos y otros aditivos para PVC." 1a. Edición, Limusa-noriega, México 1989.
28. Uribe V. Miguel , et al " Los Polímeros: Síntesis y Caracterización". 2a. reimpresión Limusa, México 1990.
29. Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Fibers. Interscience Publishers, New York, 1985
30. Brandrup. J., & Immergut, E. H., Polymer HandBook, Interscience Publishers, NY 1989.
31. Annual Book of ASTM Standards: Test Method for Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating materials by ASTM, Test D 256-92
32. Min, T. I., Klein, A., El-Aasser, M. S., and Vanderhoff, J. W., J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. Vol. 21, 2845-2861 (1983)
33. Wessling, R. A., and Gibbs, S. D., J. Macromol. Sci.-Chem., A7(3), pp. 647-676 (1973).
34. Chen, Y., Dimonie, V., Mohamed, S., and El-Aasser. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 42, 1049-1063 (1991).
35. Li, Z., Gao, J., Deng, K., and Guo, Z. H., J. Appl. Polym. Sci. Vol 54, 1395-1402 (1994).
36. Morton-Jones, "Procesamiento de Plásticos: Inyección, Moldeo, Hule y PVC". Limusa. México 1993.
37. The Aldrich Library of NMR Spectra, Edition II vol. 2  
Editor: Charles J. Pouchert, USA. 1983.

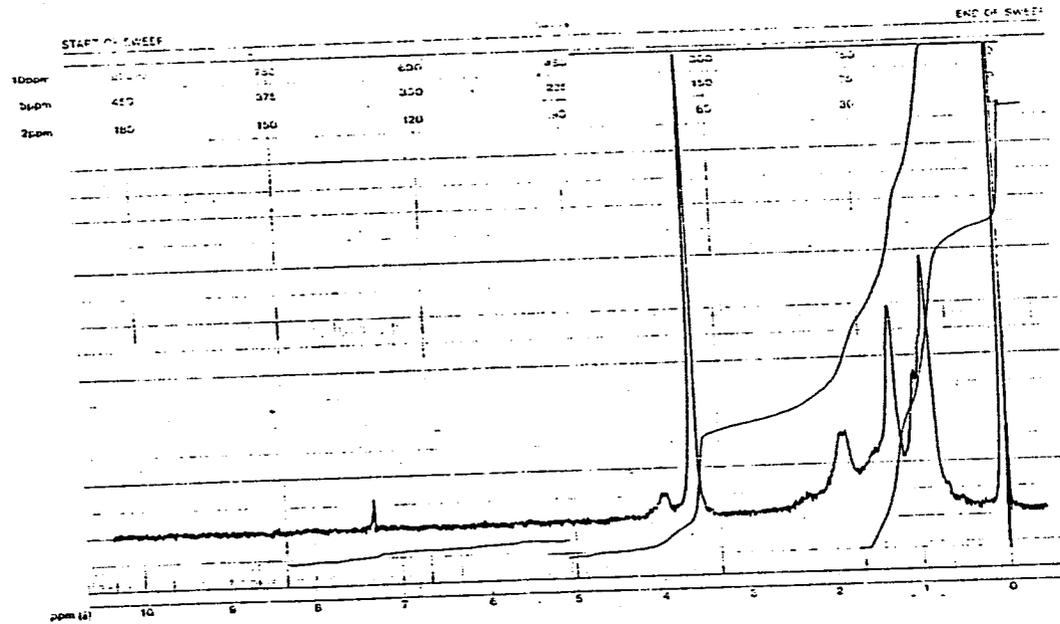
38. The Aldrich Library of FT-IR Spectra, Edition I vol. 3  
Editor: Charles J. Pouchert, USA. 1989.
39. Koeing, L. Jack. "Spectroscopy of Polymers" ACS, Washington, DC.  
1992.
40. Grand, D. M., and Paul, E. G., J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 2984.
41. Azuara, N. Ebner, Tesis, Facultad de Quimica, UNAM 1991.
42. Annual Book of ASTM Standards. 1993, Test D 1238-65-T.

# ***APÉNDICE A***

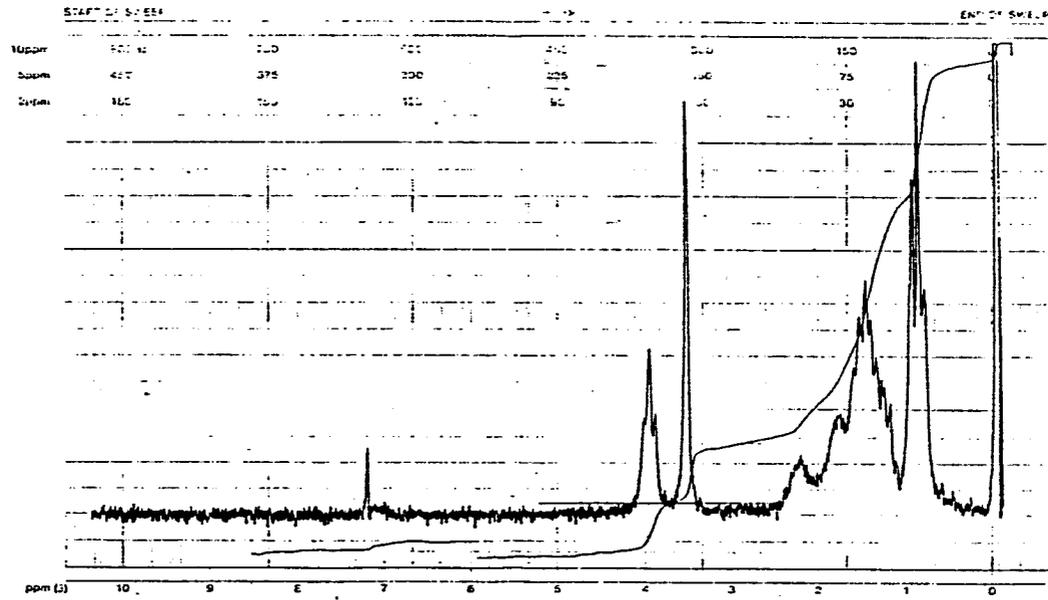
**ESPECTROS NMR**



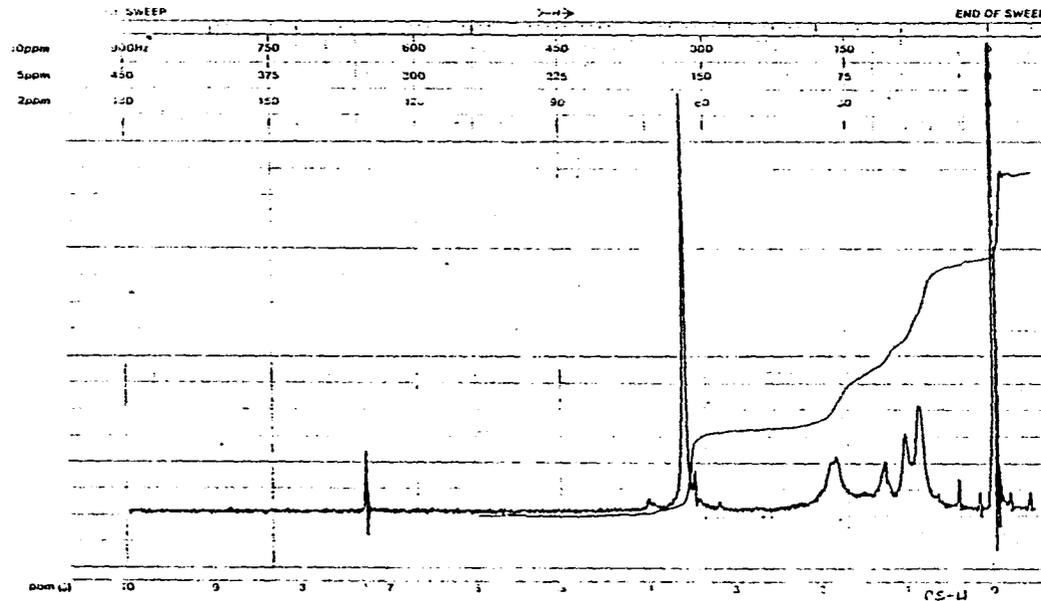
Espectro de NMR del copolímero CS-1



Espectro de NMR del copolímero CS-2



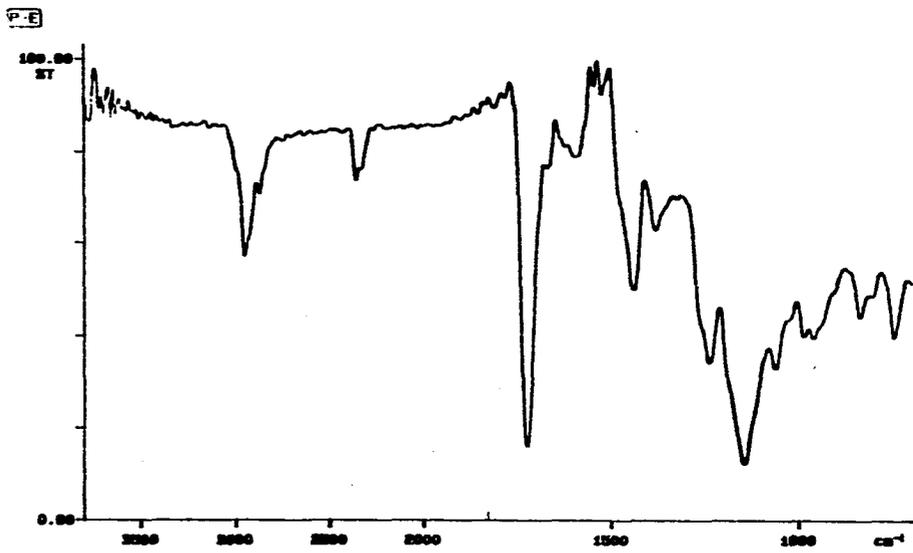
Espectro de NMR del copolímero CS-3



Espectro de NMR del copolímero CS-4

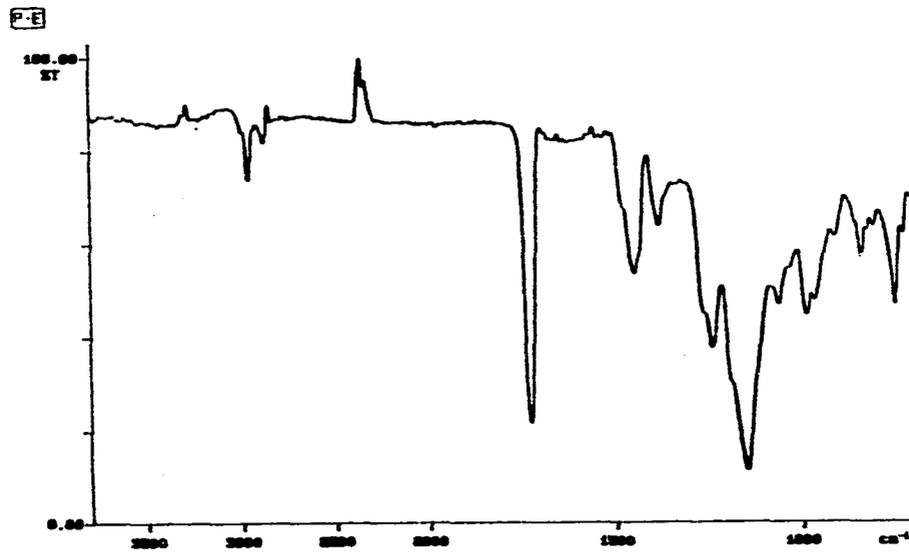
# ***APÉNDICE B***

**ESPECTROS FTIR**



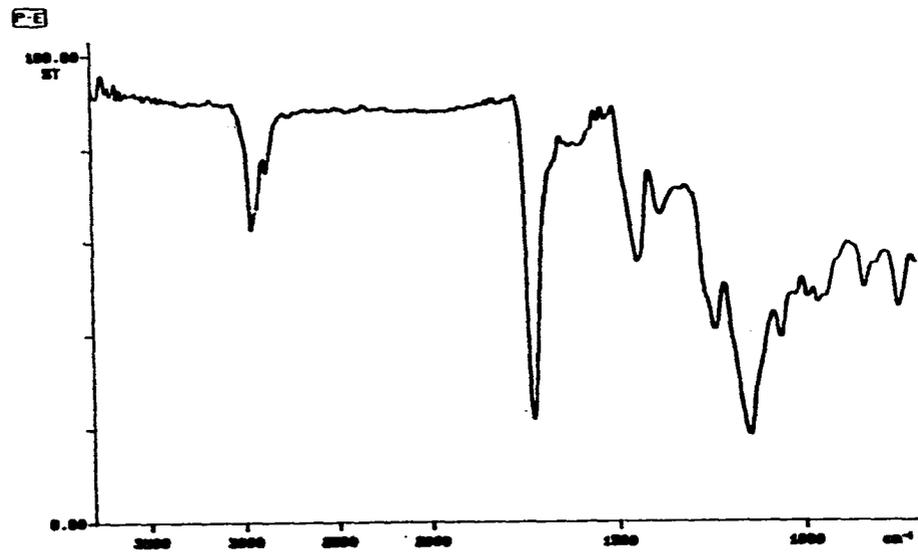
05/10/04 11:11 poly. phos  
T: 64 scans, 4.0cm-1, speed norm. smooth. abax  
CS-13

Espectro de FTIR del copolímero CS-1



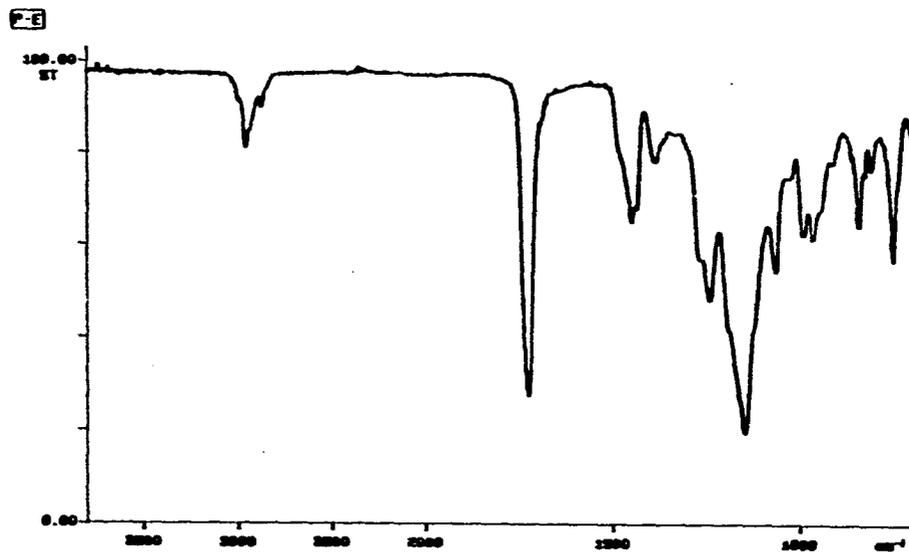
08/10/03 11:17 polya.phos  
cs10: 64 scans, 4.0cm-1, apod none, smooth, ebox  
CS10

Espectro FTIR del copolímero CS-2



08/10/04 12:05 poly. phos  
K: 64 scans, 4.0cm-1. apod parm. smooth. sbax  
CS-15

Espectro FTIR del copolímero CS-3



28/10/01 11:18 polya.phos  
col2: 64 scans, 4.0cm-1, apod none  
CS-12 (str)

Espectro de FTIR del copolímero CS-4

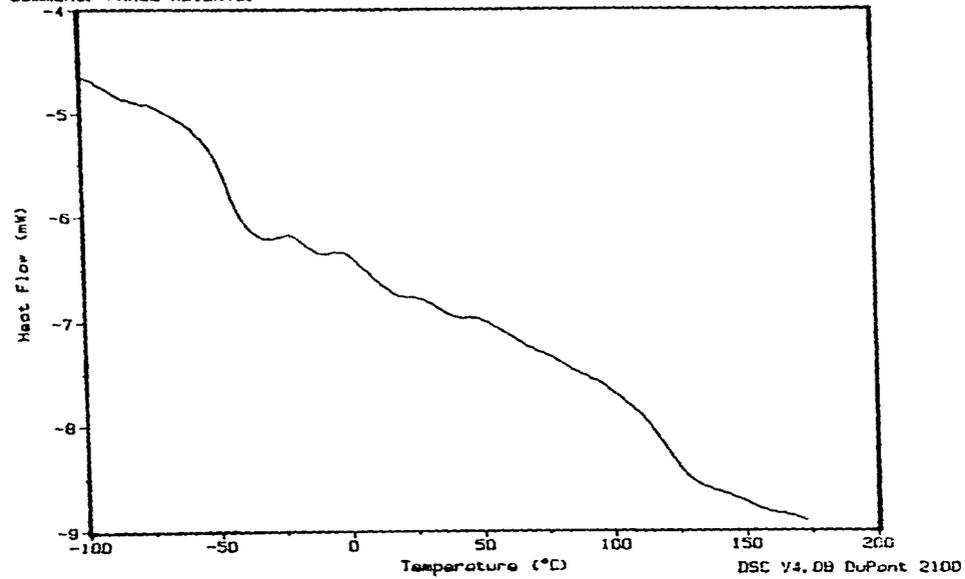
# ***APÉNDICE C***

**TERMOGRAMAS: DSC**

Sample: CS-1  
Size: 30.9000 mg  
Method: GABRIEL  
Comment: PANEL ABIERTO.

DSC

File: A: GABRIEL.208  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 20-Feb-96 05:40

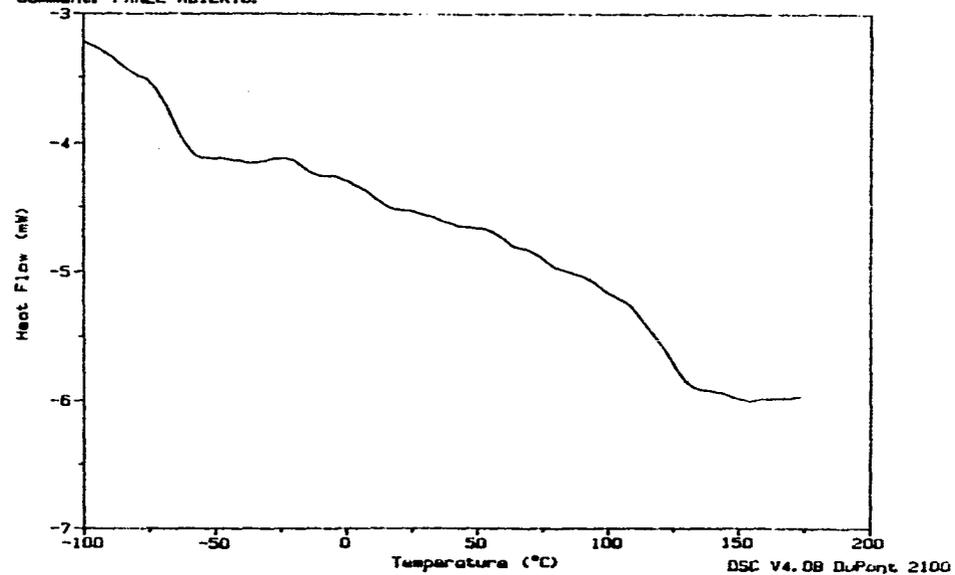


Termograma del copolimero CS-1

Sample: CS-2  
Size: 22.6000 mg  
Method: GABRIEL  
Comments: PANEL ABIERTO.

DSC

File: A:GABRIEL.210  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 20-Feb-96 07:18

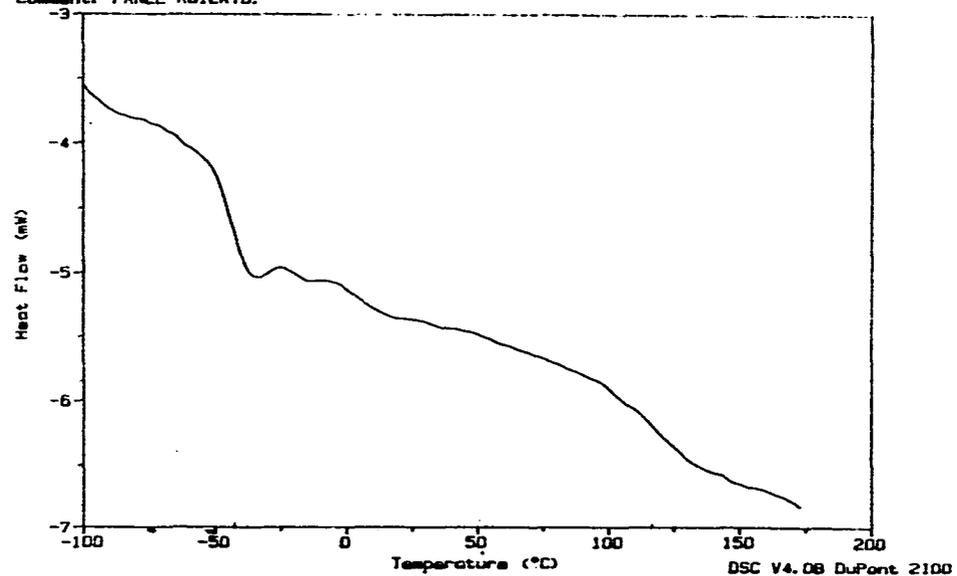


Termograma del copolímero CS-2

Sample: CS-3  
Size: 25.4000 mg  
Method: GABRIEL  
Comment: PANEL ABIERTO.

DSC

File: A:GABRIEL.212  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 21-Feb-98 06:52

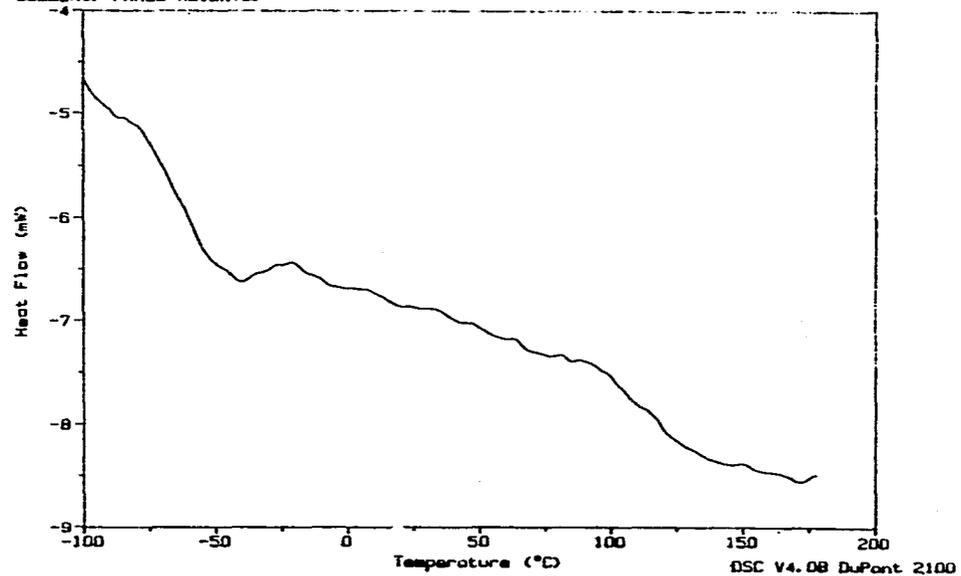


Termograma del copolímero CS-3

Sample: CS-4  
Size: 30.5000 mg  
Method: GABRIEL  
Comment: PANEL ABIERTO.

DSC

File: A:GABRIEL.298  
Operator: LUZ MARIA RUIZ  
Run Date: 4-Jun-86 07:02



Termograma del copolímero CS-4

# ***APÉNDICE D***

## **APÉNDICE D.**

### *Sismología:*

**ABS:** Terpolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno

**Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:** Sulfato de Aluminio

**a-PMMA:** poli(metacrilato de Metilo) atático

**ASTM:** American Standard Test Method

**BA:** Acrilato de Butilo

**CMC:** Concentración Micelar Crítica

**CPE:** Polietileno Clorado

**δ:** Parámetro de Solubilidad

**DL:** Dispersión de Luz

**DSC:** Calorimetría Diferencial de Barrido

**2-EHA:** Acrilato de 2-Etil-Hexilo

**EIQSA:** Especialidades Industriales y Químicas S.A.

**EVA: Copolímero de etileno y Acetato de Vinilo**

**FMI: Índice de Fluidéz de Fundido**

**FTIR: Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fournier**

**HATR: Refectancia Horizontal Totalmente Atenuada**

**i-PMMA: Poli(Metacrilato de metilo) isotáctico**

**IR: Espectroscopia de Infrarrojo**

**LSS: Lauril Sulfato de Sodio**

**MBS: Terpolímero de Metil Metacrilato-Butadieno-Estireno**

**MET: Microscopia Electrónica de Transmisión**

**mm: Micras**

**MMA: Metacrilato de Metilo**

**NaOH: Hidróxido de Sodio**

**NBR: Hules Nitrilo**

**NMR: Resonancia Magnética Nuclear**

**PBA: Poli(Acrilato de Butilo)**

**P(2EHA): Poli(Acrilato de 2-Etil-Hexilo)**

**PHR: Partes por cien de resina**

**phr: partes por cien de resina**

**PMMA: Poli(Metacrilato de Metilo)**

**PVC: Poli(cloruro de vinilo)**

**R.P.M.: Revoluciones Por Minuto**

**s-PMMA: Poli(Metacrilato de metilo) sindiotáctico**

**Tg: Temperatura de Transición vítrea**

**UV: radiación Ultra violeta**

**VCM: Monomero de Cloruro de Vinilo**

# ***APÉNDICE E***

## **PROPIEDADES DE LOS MONÓMEROS**

## APÉNDICE E

### PROPIEDADES DE LOS MONÓMEROS

Propiedad	Acrilato de Butilo	Acrilato de 2-Etil-Hexilo	Metacrilato de Metilo
-----------	--------------------	---------------------------	-----------------------

Peso Molecular (g/mol)	128	184	100
Punto de Fusión (° C)	-61	-----	-48
Punto de Ebullición (° C) *	148	217	101
Densidad (g/cc) **	0.895	0.880	0.939
Índice de Refracción **	1.4160	1.4332	1.4119
Solubilidad en Agua (g/100 ml.)			
● 25 °C	0.15	0.04	1.5
● 80 °C	0.20	0.04	1.6
Pureza (%)	99.88	99.77	99.80
Inhibidor (ppm)	19.6	98.5	20.8

(\*) ● 101.3 KPa

(\*\*) ● 25 °C