

00580



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE COPOLIMEROS DE ESTIRENO-N-  
FENILMALEIMIDA POR EXTRUSION REACTIVA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA**

**P R E S E N T A ,**

**JORGE GODINEZ SANCHEZ**

ASESOR: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO



MEXICO, D.F.

2005

0350027



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.

**Jurado asignado:**

Presidente: Dr. Rafael Herrera Nájera  
Secretario: Dra. Patricia Guadarrama Acosta  
Vocal: Dr. Hailin Zao Hu  
1er. Suplente: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos  
2do. Suplente: Dra. Judith Cardoso Martínez

**Sitio donde se desarrollo el tema:**

**Laboratorio de Polímeros, Facultad de Química Edificio "D" UNAM.**

Asesor del tema:



---

**M. EN C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO.**

Sustentante:



---

**JORGE GODÍNEZ SÁNCHEZ**

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo receptonal.

NOMBRE: Jorge Godínez

FECHA: 19-Nov-05

FIRMA: J. Godínez

*A mis padres por darme la vida, apoyarnos a mis hermanas y a mí incondicionalmente y porque sé que siempre estarán con nosotros en las buenas y en las malas.*

*A Rossi, Araceli y Oscar*

*A toda mi familia.*

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

La máxima casa de estudios por siempre, por formarme como profesional.

Al M. En C. Marco A. Uresti M.

Por la dirección de esta tesis y por el gran apoyo brindado en mi formación.

A la M. en C. Marisela Gutiérrez Franco. Por la ayuda prestada en los espectros de infrarrojo.

Al M. en C Miguel Ángel Canseco. Por su ayuda en la obtención de los termogramas.

A la Dra. Judith Cardoso Martínez. Por la ayuda prestada para el análisis elemental y comentarios en esta tesis.

A la Dra. Martha Albores por su colaboración en la obtención de los espectros de RMN

A los doctores: Rafael Herrera Nájera, Eduardo Vivaldo Lima, Hailin Zao Hu, Patricia Guadarrama Acosta y Ángel Enrique Chávez Castellanos por sus valiosas observaciones y sugerencias en la elaboración de esta tesis

A Enrique, Alberto, Gilberto, Julio, Rene, Yao, Amadeo, Martha Emi y Shere y en general a los compañeros del laboratorio de polímeros.

---

---

## ÍNDICE

### **CAPÍTULO 1. Introducción y Objetivos.**

1.1 Resumen.....	1
1.2 Introducción.....	2
1.3 Objetivos.....	3

### **CAPÍTULO 2. Fundamento Teórico.**

2.1	
Monómeros.....	4
2.1.1 N-fenilmaleimida.....	4
2.1.1.1 Copolímeros de N-fenilmaleimida.....	5
2.1.2. Estireno .....	6
2.1.2.1 Proceso de obtención.....	7
2.1.2.2 Propiedades del estireno y poliestireno.....	8
2.2 Copolimerización.....	8
2.3 Copolimerización del estireno-N-fenilmaleimida.....	12
2.4 Extrusión.....	14
2.5 Extrusión reactiva .....	16
2.5.1 Ventajas de la extrusión reactiva.....	16
2.5.2 Desventajas de la extrusión reactiva.....	18
2.5.3 Trabajos de extrusión reactiva.....	18
2.5.3.1 Degradación controlada. ....	18
2.5.3.2 Polimerización en masa.....	19
2.5.3.2.1 Polimerización por etapas o pasos.....	19
2.5.3.2.2 Polimerización aniónica. ....	19
2.5.3.2.3 Polimerización por adición.....	20
2.5.3.3 Reacciones de ramificación o de injerto.....	21
2.5.3.4 Formación de copolímeros intercalados.....	22

---

---

---

---

2.5.3.5 Reacciones de acoplamiento / entrecruzamiento.....	23
2.5.3.6 Modificación de grupos funcionales / funcionalización de polímeros..	24
2.6 Diseño de experimentos.....	25
2.6.1 Diseño de experimentos Taguchi.....	25
2.7 Caracterización de polímeros.....	26
2.7.1 Propiedades térmicas.....	26
2.7.1.1 Calorimetría diferencial de barrido.....	27
2.7.1.2 Análisis termogravimétrico.....	28
2.7.2 Métodos espectroscópicos de análisis.....	28
2.7.2.1 Espectroscopía infrarroja.....	28
2.7.2.2 Resonancia magnética nuclear.....	29
2.7.3 Análisis elemental.....	30

### **CAPÍTULO 3. Desarrollo Experimental**

3.1 Material y equipo.....	31
3.1.2. Descripción del equipo de extrusión reactiva.....	33
3.2 Copolimerización de estireno / N-fenilmaleimida por extrusión reactiva.....	34
3.2.1 Experimentos exploratorios.....	34
3.2.2 Obtención de una curva patrón.....	35
3.2.3 Variación en el contenido de la concentración relativa de NFM.....	35
3.2.4 Diseño de experimentos.....	36
3.2.5 Producto mejorado.....	38
3.3 Obtención de los materiales.....	38
3.3.1. Preparación de la mezcla reactiva.....	38
3.3.2 Preparación del extrusor.....	39
3.3.3 Extrusión reactiva.....	39
3.4 Purificación de los productos obtenidos.....	40
3.5 Caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos.....	40
3.5.1 Espectroscopía infrarrojo.....	41
3.5.2 Resonancia magnética nuclear.....	41

---

---

---

---

3.5.3 Análisis térmico.....	41
3.5.3.1 Calorimetría diferencial de barrido.....	41
3.5.3.2 Análisis termogravimétrico .....	42
3.5.4. Análisis elemental.....	42
3.6 Esquema simplificado de la obtención de los materiales.....	43

## **CAPÍTULO 4. Resultados.**

4.1. Espectroscopía de infrarrojo.....	44
4.1.1. Construcción de la curva patrón.....	45
4.1.2. Variación de la concentración del monómero de N-fenilmaleimida.....	48
4.1.3. Diseño de experimentos.....	50
4.1.3.1 Análisis de promedio.....	51
4.1.3.2 Análisis de varianza.....	53
4.1.4 Mejoramiento del diseño de experimentos.....	55
4.2 Temperatura de transición vítrea.....	55
4.3 Temperatura de descomposición.....	56
4.4. Resonancia magnética nuclear.....	57
4.5 Análisis elemental.....	58

## **CAPÍTULO 5. Análisis de Resultados.**

5.1. Espectroscopía infrarroja.....	60
5.1.1. Construcción de la curva patrón.....	62
5.1.2. Variación de la concentración del monómero de N-fenilmaleimida.....	63
5.1.3. Diseño de experimentos.....	65
5.2. Temperatura de transición vítrea.....	69
5.3. Temperatura de descomposición.....	70
5.4. Producto mejorado.....	71
5.4.1. Resonancia magnética nuclear.....	71
5.4.2. Análisis elemental.....	74

---

---



---

---

## **CAPÍTULO 6. Conclusiones y Recomendaciones.**

6.1 Conclusiones.....	75
6.2.Recomendaciones.....	76

## **Capitulo 7. Apéndice y Bibliografía.**

7.1 Apéndice.....	78
7.1.1 Descripción del equipo de extrusión reactiva.....	78
7.1.2 Termogramas de DSC.....	81
7.1.3 Termogramas de TGA.....	84
7.1.4 Espectros de infrarrojo.....	87
7.1.5. Espectros de resonancia magnética nuclear.....	94
7.2 Bibliografía.....	95

## **Índice de Figuras, Tablas y Gráficas**

Figura 2.2.1.a Obtención de R-maleimidadas.....	4
Figura 2.2.1.b N-fenilmaleimida.....	4
Figura 2.1.2.1.a Obtención del etilbenceno.....	8
Figura 2.1.2.1.b Obtención del estireno.....	8
Figura 2.3.a Complejo de transferencia de carga.....	13
Figura 2.4.a Corte de un extrusor.....	14
Figura 2.5.1 Comparación entre la polimerización por un método convencional y por extrusión reactiva .....	17
Figura 2.7.1.1 Diferentes tipos de transiciones obtenidas en DSC.....	27
Figura 3.3.1 Extrusor Maxwell CS-194AV.....	33
Figura 5.2. Termogramas por DSC de la serie de experimentos variación de la concentración relativa de N-fenilmaleimida.....	69
Figura 5.3. Termogramas por TGA de algunos experimentos.....	70

---

---

---

Figura 5.4.1.a. Identificación de los protones esperados en RMN $^1\text{H}$ .....	71
Figura 5.4.1.b. Bandas localizadas en la muestra llamada mejorada por RMN $^1\text{H}$ .....	72
Figura 5.4.1.c. Carbones esperados en RMN de $^{13}\text{C}$ .....	73
Figura 5.4.1.d. Espectro de la muestra mejorada OPT2 obtenido por RMN $^{13}\text{C}$ .....	73
Figura 7.1.1.a. Vista de la sección transversal del extrusor.....	78
Figura 7.1.1.b Representación isométrica del rotor y rollo sin el casco.....	79
Figura 7.1.1 c. Vista de la sección axial del extrusor.....	80
Tabla 2.3 Coeficientes de reactividad de N-fenilmaleimida.....	12
Tabla 2.5.3.2.3 Ejemplos de polimeros obtenidos en masa, por adición via extrusión reactiva.....	20
Tabla 2.5.3.3 Ejemplos de polimeros de injerto via extrusión reactiva.....	22
Tabla 2.5.3.4 Ejemplos de copolímeros intercalados via extrusión reactiva.....	23
Tabla 2.5.3.5 Ejemplos de reacciones de acoplamiento / entrecruzamiento por extrusión reactiva.....	24
Tabla 3.1 Listado de reactivos utilizados en la síntesis, purificación y caracterización de los materiales .....	32
Tabla 3.2.3. Cantidades utilizadas en cada experimento.....	36
Tabla 3.2.4.a Diseño de experimentos con 4 niveles de concentración relativa y dos niveles para las otras variables arriba mencionadas.....	37
Tabla 3.2.4.b Cantidades empleadas en gramos y en moles del diseño de experimentos.....	37
Tabla 3.2.4.c Porcentaje en peso, temperatura y velocidad de extrusión del diseño de experimentos.....	38
Tabla 4.1.a. Bandas características del homopolímero de estireno.....	44
Tabla 4.1.b. Bandas características correspondientes a algunos grupos funcionales en IR.....	44
Tabla 4.1.1 Datos de absorbancia de los picos característicos de poliestireno y N-fenilmaleimida.....	46
Tabla 4.1.1.b Comparación de Porcentaje en peso de NFM utilizado en la formulación y el calculado con la ecuación 4.1.1. ....	48

---

---

Tabla 4.1.2. Bandas características encontradas en la serie de variación de la concentración de concentración relativa de N-fenilmaleimida en el copolímero.....	48
Tabla 4.1.2.b Porcentaje en peso de N-fenilmaleimida en las muestras obtenidas.....	50
Tabla 4.1.3. Bandas características, porcentaje en peso de N-fenilmaleimida encontradas en la serie diseño de experimentos, según la formulación de la tabla 3.2.3.a.....	50
Tabla 4.1.3.1.a. Diseño de experimentos planteado y la relación de bandas de cada uno de los experimentos.....	51
Tabla 4.1.3.1.b. Promedios de los factores por niveles.....	52
Tabla 4.1.3.2 Análisis de varianza sobre la incorporación de N-fenilmaleimida.....	54
Tabla 4.1.4.a. Optimización de resultados del diseño de experimentos.....	55
Tabla 4.1.4.b. Resultados del experimento mejorado.....	55
Tabla 4.2 Temperaturas de transición vítreas algunas muestras.....	56
Tabla 4.3.a Temperaturas de descomposición de algunos experimentos.....	56
Tabla 4.2. comparativo de señales esperadas y señales encontradas en la muestra mejorada OPT2 por RMN <sup>1</sup> H.....	57
Tabla 4.4.b. Comparativo de señales esperadas y señales encontradas en la muestra optimizada OPT2 por RMN de <sup>13</sup> C.....	58
Tabla 4.5 Resultados del análisis elemental.....	59
Tabla 5.4 Producto mejorado, niveles obtenidos en base al diseño de experimentos..	71
Gráfica 2.2 Variación de F1 vs f1 para copolimerización: I Completamente al azar, II casi ideal ( $r_1r_2 = 1.17$ ), III regular alternada, IV intermedia entre alternada y al azar ( $0 < r_1r_2 < 1$ ).....	11
Gráfica.2.3 Curva de composición de copolímero para la copolimerización de estireno-N-fenilmaleimida en diferentes disolventes.....	12
Grafica 4.1.1.a Espectros sobrepuestos de copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida a diferentes relaciones molares.....	45
Gráfica 4.1.1.b. Relación entre absorbancia y contenido de N-fenilmaleimida.....	47

---

---

---

Gráfica 4.1.2. Espectros sobrepuestos de los experimentos en donde varía la concentración relativa de N-fenilmaleimida.....	49
Gráfica 4.1.3.1. Promedio de factor vs nivel empleado.....	52
Gráfica 5.1.a. IR de copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida obtenidos por emulsión y por extrusión reactiva.....	60
Gráfica 5.1.b. IR de mezclas poliestireno-N-fenilmaleimida y de copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida obtenidos por extrusión reactiva.....	63
Gráfica 5.1.2. Comparativo de los porcentajes de N-fenilmaleimida utilizados en la formulación y el porcentaje incorporado en las muestras del experimento variación de la concentración.....	63
Gráfica 5.1.3.a Influencia de la velocidad de extrusión con respecto a la relación de picos característico.....	65
Gráfica 5.1.3.b. Influencia de la concentración relativa de iniciador con respecto a la relación de picos característicos.....	66
Gráfica 5.1.3.c Influencia de la temperatura con respecto a la absorción de la relación de picos característicos.....	67
Gráfica 5.1.3.d Influencia de la concentración relativa de estireno con respecto a la relación de picos característicos.....	67
Gráfica 5.1.3.e. Influencia de la concentración relativa de N-fenilmaleimida con respecto a la relación de picos característicos.....	68

---

---

**Tabla de abreviaturas.**

Abreviatura	Significado	Abreviatura	Significado
AA	Ácido acrílico	IR	espectroscopia infrarroja
ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno	IS	Isopreno
ABU	Acrilato de butilo	IB	Isobutileno
AIBN	Azo Bis Isobutironitrilo	LLDPE	Poli(etileno lineal de baja densidad)
AN	Acrilonitrilo	LMA	Lauril (dodecil) metacrilato
B	Butadieno	MAA	Ácido metacrílico
BR	Hule de butadieno	MAH	Anhídrido maleico
BMI	bismaleimidias		
CTC	Complejo de transferencia de carga	MAH-EP	Poli((etileno-co-propileno)- graft - anhídrido maleico)
CR-PP	Reología del polipropileno	MAH-PO	Poli(olefina-graft- anhídrido maleico);
DVB	Divinilbenceno	MAH-PP	Poli(propileno-graft- anhídrido maleico)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido	MMA	Metacrilato de metilo
DBF	Dibutil fumarato	MW	Peso molecular
DBM	Dibutil maleato	MWD	Distribución de pesos moleculares
DMAEMA	Dimetilaminoetil metacrilato	NBR	Poli(acrilonitrilo-co-butadieno-co-acido acrílico);
DEM	Dietil maleato;	NFM	N-fenilmaleimida
DMM	Dimetil maleato	NH <sub>2</sub> -PS	Aminopoliestireno
EA	Acrilato de etilo	OH-PS	Hidroxi poliestireno
EMA	Metacrilato de etilo	PA	Poliamida
EPS	Poliestireno expansible.	PAA	Poli(ácido acrílico)
EP	Poli(etileno-co-propileno)	PAN	Poliacrilonitrilo
ESR	Espectroscopia de resonancia electrónica de spin	PA-6	Poliamida 6 (Nylon 6)
EPDM	Hule etileno-propileno-dieno	PB	Polibutadieno
EVA	Poli(etileno-co-vinilacetato)	PBT	Poli(butilen tereftalato)
FA	Ácido fumárico	PC	Policarbonato
FTIR	Infrarrojo por transformadas de Fourier	HEMA	Acrilato de hidroxietilo
GMA	Metacrilato de glicidilo	HIPS	Poliestireno de alto impacto
		HDPE	Poli(etileno de alto impacto)

Abreviatura	Significado	Abreviatura	Significado
PE	Poli(etileno)	RMN	resonancia magnética nuclear
PEA	Poli(acrilato de etilo)	<sup>13</sup> C	RMN del carbono-13
PI	Poli(isopreno)	<sup>1</sup> H	RMN protónica
PBT	Poli(tereftalato de butilo)	PET	Poli(tereftalato de etilo)
PIB	Poli(isobutileno)	S	Estireno
PLA	Poli(ácido láctico)	SAN	Estireno acrilonitrilo
PMMA	Polimetacrilato de metilo	SEBS	Estireno-etileno-butadieno-estireno
PMAH	Poli(anhídrido maleico)	SBR	Hule de estireno butadieno
PO	Poli(olefina)	SBS	Estireno-butadieno-estireno
PP	Polipropileno	SMA	Estireno-anhídrido maleico
PPE		S -NFM	Estireno-N-fenilmaleimida
PPO	Poli(óxido de fenilo)	S-4VP	Estireno-4-vinilpiridina
PS	Poli(estireno)	TBAEMA	Metacrilato de terbutilaminoetil
PS-I	Poli(estireno grado impacto)	Tc	Temperatura de transición cristalina
PTMEG	poli(éter glicol , tetrametil)	TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-yloxy
PU	Poliuretano	TPS	tetrapropileno benceno sulfonato
PVC	Poli(cloruro de vinilo)	Tg	Temperatura de transición vítrea
PVP	Polivinilpiridina	TGA	Análisis termogravimétrico
RB	Hule de butadieno	THPA	Anhídrido tetrahidrofáltico
RN	Hule natural	Tf	Temperatura de fusión

---

## CAPÍTULO 1. Introducción.

### 1.1 Resumen.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en los estudios llevados a cabo, para la obtención de copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida, por medio de extrusión reactiva, en un extrusor-mezclador de laboratorio tipo Maxwell CS-194AV.

Se llevaron a cabo experimentos para estudiar la influencia de la concentración relativa de monómeros, la concentración relativa de iniciador, la temperatura y la velocidad de extrusión sobre el grado de modificación de poliestireno con la N-fenilmaleimida. También se planteó un diseño de experimentos para establecer la influencia conjunta de las variables antes mencionadas.

La caracterización de los materiales obtenidos se llevó a cabo por FTIR y se obtuvo una relación de bandas características ( $1710\text{ cm}^{-1}$  C = O el cual corresponde a la N-fenilmaleimida y  $1490\text{ cm}^{-1}$  anillo aromático que se encuentra tanto en la N-fenilmaleimida como en el poliestireno) para evaluar el porcentaje de N-fenilmaleimida injertado en el poliestireno, también se utilizó resonancia magnética nuclear y análisis elemental para corroborar la incorporación de N-fenilmaleimida en el poliestireno.

Los copolímeros obtenidos se caracterizaron por :

- FTIR para observar las bandas características y establecer la modificación del poliestireno.
- DSC para obtener las temperaturas de transición vítrea.
- TGA por medio de éste se estudiaron las temperaturas de descomposición de los productos.
- RMN para observar la incorporación de N-fenilmaleimida por medio de carbonos e hidrógenos característicos de N-fenilmaleimida.
- Análisis elemental para obtener el contenido de nitrógeno.

---

## 1.2 Introducción

Los copolímeros que contienen maleimidas presentan una alta estabilidad térmica y proveen diferentes propiedades mecánicas, por lo que se han realizado amplios estudios para la obtención de estos copolímeros. <sup>1,3,5,6,15,18.</sup>

La copolimerización de estireno con N-fenilmaleimida se ha llevado a cabo en solución, emulsión y suspensión.

En solución, se han utilizando disolventes como: benceno, dioxano, tolueno y cloroformo; en este tipo de polymerizaciones se han obtenido copolímeros al azar y alternados; también se ha llevado a cabo la polymerización por radicalica controlada (CRP)<sup>7,50.</sup>

La copolimerización en emulsión, se ha llevado a cabo en reactores continuo y semicontinuo continuo, y se obtienen materiales con alta estabilidad térmica, con una estructura al azar (en semicontinuo), en bloques y alternado (lotes) <sup>36,13,40,41,29.</sup>

Los copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida se han obtenido via radicales libres, utilizando diferentes iniciadores<sup>13,36,40,41</sup> como tiol (2-metil-2- undecanotiol), AIBN, TEMPO, persulfato de potasio y peróxidos, entre otros y se han reportado estudios cinéticos<sup>19,20,2,42</sup> propiedades térmicas <sup>13,31</sup> propiedades mecánicas, pesos moleculares y espectroscopia de infrarrojo, por citar algunos ejemplos de caracterización.

Las principales aplicaciones para estos copolímeros se han encontrado en la modificación, mediante mezclado, de propiedades mecánicas de materiales tales como SBS, SAN y resinas epóxicas; estas mezclas son parcialmente miscibles de acuerdo a los estudios morfológicos realizados <sup>9,10,44,45.</sup>

También se han reportado datos de procesamiento, en extrusores, de las mezclas mencionados en el párrafo anterior.

Esta tesis tiene como objetivo presentar una alternativa para la obtención de copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida, via extrusión reactiva.

---



### 1.3 Objetivos

En base a lo anterior se han establecido los objetivos:

- Estudiar el efecto de la variación de la temperatura, concentración del iniciador, concentración relativa de los monómeros y la rapidez de extrusión, sobre el porcentaje de incorporación de N-fenilmaleimida en el poliestireno.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos, para tener información sobre la temperatura de transición vítrea y composición global de los copolímeros obtenidos.
- Establecer cuáles son las principales variables que afectan la incorporación de N-fenilmaleimida en los materiales obtenidos por medio de un diseño de experimentos.

## CAPÍTULO 2. Fundamento Teórico .

### 2.1 Monómeros.

A continuación se mencionan las características de los monómeros involucrados.

#### 2.1.1 N-fenilmaleimida. <sup>25, 27, 40, 41</sup>

Los polimaleimidas son una clase de polímeros, obtenidos sobre la base de N-substitutos de maleimidas (RMI) o bismaleimidas(BMI). Los RMI son derivados del anhídrido maleico (MAH).

La síntesis de diferentes estructuras de RMI fueron realizadas por los métodos de Searle e Ivanov<sup>25</sup>, principalmente en interacción con aminas primarias alifáticas y aromáticas con MAH, donde R es H, OH, alquil, aril, fenil, etc., como se aprecia en la figura 2.2.1.a

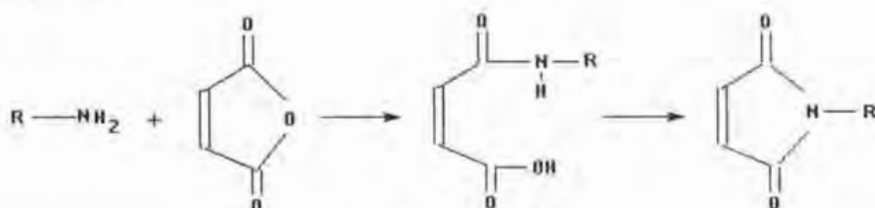


Figura 2.2.1.a Obtención de R-maleimidas.

La N-fenilmaleimida  $C_{10}H_7O_2N$  (figura 2.2.1.b), peso molecular 173.16 g / gmol, se encuentra en forma de cristales de color amarillo canario, con punto de fusión de 85-89 °C, su forma comercial puede ser en polvo. Es soluble en disolventes como: dimetil acetoimida, acetona, cloroformo, benceno, ciclohexano y xileno -en cualquier tipo-, es irritante al contacto con la piel y debe de evitarse su aspiración.

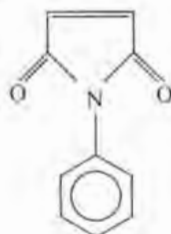


Figura 2.2.1.b N-fenilmaleimida.

Sus primeras síntesis datan de fines del siglo pasado y los métodos de obtención han evolucionado hasta la fecha. Algunos de los métodos de obtención de N-fenilmaleimida son:

- 1) Destilación de la sal de anilina del ácido málico.
- 2) Tratamiento de la sal de anilina del ácido málico con pentóxido de fósforo.
- 3) Tratamiento del ácido maleanílico con tricloruro de fósforo o con pentóxido de fósforo. Método de obtención en el que la formación de N-fenilmaleimida es un producto intermedio, que se obtiene en tres minutos con un 57% de rendimiento.
- 4) Tratamiento de MAH con aminas primarias en disolventes orgánicos, obteniendo el ácido maleanílico, el cual es destilado azeotrópicamente para obtener 97.5% de N-fenilmaleimida.
- 5) Tratamiento de MAH con anilina en presencia de un disolvente orgánico, lactamas y ácido sulfúrico como catalizadores, obteniendo 95.1% de N-fenilmaleimida.
- 6) Condensación de MAH con arilamidas en presencia de catalizadores ácidos y xileno como disolvente, para obtener 96.7% de N-fenilmaleimida.

Se han encontrado diversas aplicaciones a la N-fenilmaleimida, y así se tienen:

- a) Fabricación de copolímeros.
- b) Compuestos para investigación.
- c) Agroquímicos, fungicidas.
- d) Agentes antimicrobianos. Agentes absorbentes de agua.
- e) Como cicloaductor en reacciones de Diels-Alder.
- f) Obtención de algunas sustancias como la benzaldoxima.

#### 2.1.1.1 Copolímeros de N-fenilmaleimida.

Los copolímeros que contienen maleimidas, debido su estructura característica, proporcionan una gran rigidez a la cadena polimérica y poseen una alta estabilidad térmica.

---

La forma de copolimerizar la N-fenilmaleimida ha sido por: solución, emulsión y suspensión, obteniendo diferentes productos con incrementos en estabilidad térmica, resistencia a: la tensión, química, a la flama, a disolventes, etc. además de proporcionar los más finos acabados, sin burbujas cuando se llevan a cabo reacciones poliméricas en materiales terminados.

Se han realizado copolimerizaciones con: metacrilatos, poliéteres, sulfonados, policarbonato (PC), poli(cloruro de vinilo) (PVC), acrilonitrilo (AN), poli(óxido de fenileno), estireno (S), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), glucol furanodiol, poli(acrilato, glicol, polietileno (PE), MAH, etiloxazolina, butadieno, polivinilacrilato, isobutileno, etileno, polioxoetileno, poli( isobutilo de vinil propileno), etc. 52,3,1,16,6,18,17,5,15.

La copolimerización de estireno con N-fenilmaleimida se ha llevado a cabo, como ya se dijo, en solución, emulsión y suspensión, utilizando procesos continuo y semicontinuo. En solución se han realizado en disolventes como benceno, dioxano, tolueno y cloroformo, con diferentes iniciadores, obteniendo diferentes propiedades. Los copolímeros obtenidos en emulsión poseen alta estabilidad térmica, con estructuras homogéneas y heterogéneas, Además, se ha observado que la resistencia a la tensión disminuye con el aumento del contenido de N-fenilmaleimida. También se ha realizado la copolimerización vía aniónica y se han reportado estudios cinéticos 31,14,13,6,7,2,19,20.

Otra aplicación de estos copolímeros es como modificadores de propiedades térmicas y mecánicas en mezclas 31,9,16,17,44,45.

En cuanto al homopolímero de N-fenilmaleimida, se ha reportado su síntesis iniciada con 9-borabicyclo[ 3.3.1 ] nonano a 0 °C y con un iniciador aniónico; se han realizado estudios de distribución de pesos moleculares, análisis espectrográfico infrarrojo y análisis térmicos sólo de sus copolímeros 7,53.

### 2.1.2. Estireno. 11,25,26,27.

En 1839 Simón, un farmacéutico berlinés llevó a cabo la destilación de una resina llamada storax, y obtuvo un destilado muy reactivo al que le llamó estireno. Más tarde

---

---

---

observó la transformación del líquido transparente semejante al agua, en una masa viscosa translúcida. Posteriormente en 1845, los químicos Blyth y A.W. Hoffman, basándose en los datos anteriores, llevaron al estireno a altas temperaturas, obteniendo productos sólidos parecidos al vidrio. En 1868 Berthelot descubrió la primera obtención práctica del estireno, a partir de la eliminación de hidrógeno de la molécula de etilbenceno, esta ruta continúa siendo la base de la polimerización de estireno.

Simultáneamente en Alemania y en Estados Unidos se trabajó para lograr la síntesis técnica y la obtención industrial de la polimerización, destacando en 1920 los estudios de Staudinger sobre la polimerización de estireno y las propiedades del polímero. Con base en esos estudios, en 1930 la compañía BASF, entonces como Frabenindustric A.G., inicia la producción industrial del poliestireno, instalando una planta para producir 100 ton/año.

Durante la 2a Guerra Mundial se realizaron injertos de estireno en polibutadieno (PB), y se obtuvo un hule sintético, para sustituir al caucho natural debido a su escasez. Después, en 1945, Estados Unidos inicia la producción de nuevos plásticos de estireno, especialmente copolímeros. El desarrollo del poliestireno ha permitido formar un grupo de plásticos denominados familia de polímeros estirénicos, en la que se incluyen poliestireno cristal o de uso general (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS), poliestireno expansible (EPS), poli(estireno-co-acrilonitrilo) (SAN), hule de estireno butadieno (SBR), copolímero, en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) aleaciones o mezclas

Los estirénicos son de gran relevancia en el mercado, ocupan el cuarto lugar del consumo y ello se debe a su gran número de aplicaciones, debido a sus propiedades, fácil moldeo y procesabilidad.

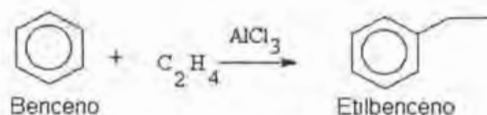
#### **2.1.2.1 Proceso de obtención** <sup>26,34</sup>

Para la obtención del monómero del estireno, que es la materia prima básica de los polímeros de estireno, se parte del etileno y del benceno, los cuales se obtienen de la

---

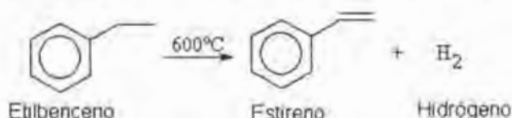
---

refinación del petróleo. Al reaccionar el etileno con el benceno se origina el etilbenceno.



*Figura 2.1.2.1.a Obtención del etilbenceno*

Una vez que se tiene el etilbenceno, por medio de una deshidrogenación catalítica se obtiene el estireno. En México Petróleos Mexicanos (PEMEX) produce el estireno.



*Figura 2.1.2.1.b Obtención del estireno*

### 2.1.2.2 Propiedades del estireno y poliestireno.

El estireno es un líquido transparente, muy reactivo, de olor penetrante y apariencia aceitosa, insoluble en agua, con punto de ebullición de 145 °C, peso molecular de 104.153 g/gmol, densidad de 0.9007 g/ml a 20 °C. Se polimeriza en presencia de oxígeno, cuando se expone a la luz o se calienta, e incluso a temperatura ambiente; por tal razón, se almacena con inhibidores.

Las propiedades del poliestireno varían según el tipo. De manera general el poliestireno tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) que se encuentra alrededor de los 100 °C. De acuerdo al grado de poliestireno que se tenga se presentan diferentes propiedades, tales como resistencia al impacto, transparencia, flexibilidad, diferentes pesos moleculares y por consiguiente diversas aplicaciones.

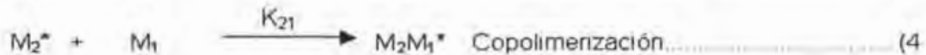
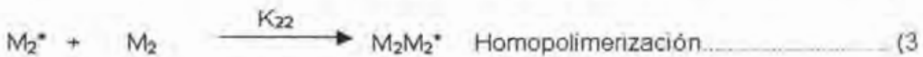
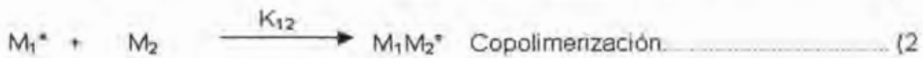
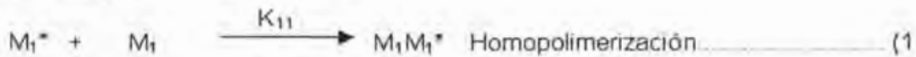
### 2.2 Copolimerización. 3, 30, 33.

Cuando más de un monómero se polimeriza al mismo tiempo, se pueden obtener diferentes estructuras y arreglos de las unidades que intervienen en la reacción. Si se ponen a reaccionar cantidades equimolares de 2 monómeros y reaccionan a diferentes velocidades, de manera que uno polimeriza más rápido que el otro, se tendrán partes de homopolímero y copolímero al final de la polimerización.

En una polimerización de dos o más monómeros, la forma en que se acomodan para construir la cadena principal es función fundamentalmente de su reactividad (o constantes de rapidez relativa), lo que determina la composición y las propiedades del copolímero formado.

La reactividad depende de la naturaleza del extremo terminal de la cadena en formación, esto es, del monómero adicionado previamente.

En el caso de los radicales libres, con dos monómeros presentes en el medio de reacción son posibles 4 reacciones de propagación y se asume que la formación de la cadena no se ve afectada por la naturaleza del monómero terminal en el polímero y del monómero que reacciona:



Donde:  $M_1^*$  y  $M_2^*$  representan los macrorradicales con  $M_1$  y  $M_2$  como grupos terminales respectivamente. La velocidad de desaparición de  $M_1$  y  $M_2$  en la mezcla suministrada de reactivos durante las primeras fases de la reacción puede expresarse de la siguiente manera:

$$\text{Desaparición de } M_1: -\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{Desaparición de } M_2: -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{12}[M_1^*][M_2] \dots\dots\dots (6)$$

Por lo tanto, el cociente de desaparición de los monómeros  $M_1/M_2$  se puede expresar

$$\text{como: } \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \{ k_{11}[M_1^*] + k_{21}[M_2^*] \}}{[M_2] \{ k_{22}[M_2^*] + k_{12}[M_1^*] \}} \dots\dots\dots (7)$$

Dado que se ha comprobado experimentalmente que el número de cadenas en crecimiento permanece aproximadamente constante a lo largo de la duración de la mayoría de las copolimerizaciones, la velocidad de desaparición del monómero,  $d[M_1]/dt$  y  $d[M_2]/dt$  es cero, permitiendo la igualación a cero de las ecuaciones 5) y 6), con lo que se obtiene:

$$k_{12} [M_2] [M_1^*] = k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad \dots\dots\dots(8)$$

Los cocientes de reactividad se definen como el cociente de las constantes cinéticas; es decir  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  y  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ . Sustituyendo  $r_1$ ,  $r_2$  y la ecuación 8 en 7 se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}k_2[M_2^*][M_1]^2 + k_{21}[M_2][M_1]}{k_{12}[M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1]} \quad \dots\dots\dots(9)$$

Dividiendo el lado derecho de la ecuación 9) entre  $k_{21}[M_2^*][M_1]$  y usando  $r_1$  y  $r_2$  se obtiene la ecuación del copolímero

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_* [M_1]^* r_1 + [M_2]}{[M_2]_* + r_2 [M_1]} \quad \dots\dots\dots(10)$$

la ecuación del copolímero puede ser transformada en fracción mol, la cual es la que con mayor frecuencia se utiliza, así que reordenando esto en términos de fracción mol.

$f_1$  = fracción mol de  $M_1$  inicial.

$f_2$  = fracción mol de  $M_2$  inicial.

$F_1$  = fracción mol de  $M_1$  en el copolímero.

$F_2$  = fracción mol de  $M_2$  en el copolímero.

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad \dots\dots\dots(11)$$

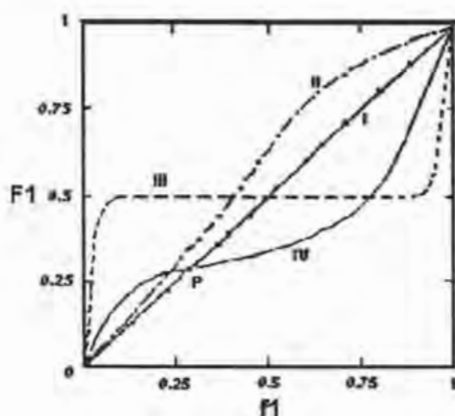
$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad \dots\dots\dots(12)$$

Rearreglando las ecuaciones 10, 11 y 12 se obtiene la ecuación 13.



$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \dots\dots\dots(13)$$

En la gráfica 2.2 se muestran los diferentes casos de copolimerizaciones, Para la construcción de esta gráfica se utiliza la ecuación 13 y las reactividades:



**Gráfica 2.2 Variación de  $F_1$  vs  $f_1$  para copolimerización:**  
**I completamente al azar, II casi ideal ( $r_1 r_2 = 1.17$ ), III regular alternada,**  
**IV intermedia entre alternada y al azar ( $0 < r_1 r_2 < 1$ )**

Los valores de  $r_1$  y  $r_2$  pueden predecir las formas de polimerización. Así, un valor de  $r_1$  o  $r_2 > 1$  indica que el radical prefiere homopolimerizarse, y viceversa, por otro lado su producto indica que cuando  $r_1 r_2 = 0$ , ningún monómero se adiciona a si mismo y la propagación ocurre por la adición de un primer monómero y luego del segundo, dando un copolímero alternado, normalmente  $0 < r_1 r_2 < 1$ .

Si  $r_1/r_2 = 1$ , se dice que los monómeros muestran la misma preferencia a reaccionar con cualquiera de ellos, por lo que la estructura del producto depende de las cantidades existentes de monómeros en el medio de reacción.

Si la relación de reactividad es mayor a la unidad, el copolímero tiene una mayor proporción del monómero más reactivo, y conforme la diferencia de reactividades entre los dos monómeros se incrementa, será más difícil sintetizar copolímeros que tengan cantidades apreciables de ambos monómeros.

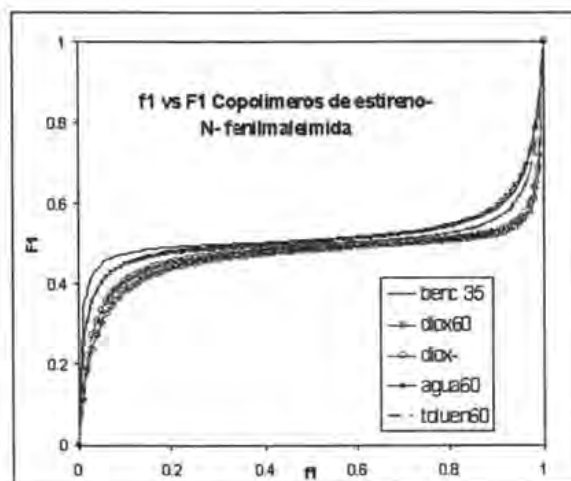
### 2.3 Copolimerización del estireno-N-fenilmaleimida. 6, 7, 13, 14, 31.

Los coeficientes de reactividad reportados para los sistemas estireno–N-fenilmaleimida, en diferentes disolventes, se presentan en la tabla 2.3 13, 25, 35, 36.

Monómero 1	Monómero 2	Disolvente	T °C	$r_1$	$r_2$
N-fenilmaleimida	estireno	benceno	35	0.047	0.012
N-fenilmaleimida	estireno	dioxano	60	0.016	0.068
N-fenilmaleimida	estireno	dioxano	-	0.012	0.052
N-fenilmaleimida	estireno	agua	60	0.053	0.025
N-fenilmaleimida	estireno	tolueno	60	0.0325	0.0524

*Tabla 2.3 Coeficientes de reactividad de N-fenilmaleimida*

Por medio de la ecuación 13 y utilizando las relaciones de reactividad de la tabla 2.3, se obtienen las curvas de la gráfica 2.3. En esta gráfica se puede apreciar que los copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida tienden a la formación de copolímeros alternados.



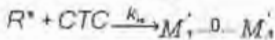
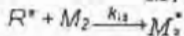
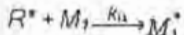
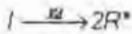
*Gráfica.2.3 Curva de composición de copolímero para la copolimerización de estireno-N-fenilmaleimida en diferentes disolventes.*

En los últimos años 2, 19, 20, se han reportado modelos, los cuales utilizan un complejo de transferencia de carga, lo que justifica la formación de copolímeros alternados; el modelo cinético reportado se muestra a continuación:

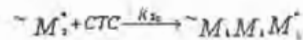
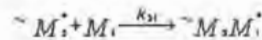
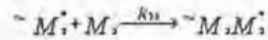
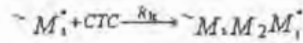
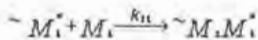
Monómeros libres y en el equilibrio CTC



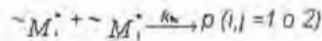
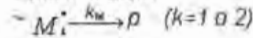
Iniciación:



Propagación:



Terminación:



En este sistema la iniciación y propagación consideran la formación de un complejo de transferencia de carga, el cual se forma debido a la naturaleza electronegativa de los monómeros. Este complejo de transferencia de carga (CTC) se puede ilustrar en la figura 2.3.a.

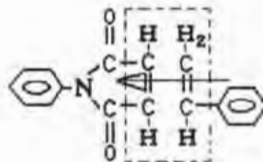


Figura 2.3.a Complejo de transferencia de carga

Los resultados experimentales reportados indican que la composición del copolímero se desvía de 0.5 (F1) cuando la concentración del monómero (M1) es alta o baja. Por lo tanto la homopolimerización debe existir en la propagación. Si el CTC fuera atacado por un radical, el sitio atacado estaría en el área marcada. La ventaja de la propagación cruzada en el área marcada es que lleva al radical que se conecta con el monómero opuesto, dando al otro extremo un radical nuevo.

En la terminación, los pasos de la terminación (terminación monomolecular y bimolecular) la difusión predomina y ello podría describirse en las condiciones de una sola constante de terminación (ktd o ktc).

## 2.4 Extrusión. 23, 38, 46

La extrusión es un proceso en el cual se utiliza un flujo continuo de materias primas (polvos o gránulos) para fabricar una gran gama de productos. Estas materias se someten a fusión, transporte, presión y deformación continua. Una vez mezclados y homogeneizados los materiales, se dosifican a través de un dado que es el responsable de proporcionarle, de manera continua, el perfil y la forma deseada una vez que se ha enfriado y solidificado a una velocidad adecuada.

En México, el proceso de extrusión es el más importante tomando en cuenta el volumen de plástico transformado. Más del 50% de todo el plástico moldeado se obtiene por este proceso, considerando que los procesos de soplado y termoformado involucran una fase de extrusión.

El extrusor es una máquina que procesa todo tipo de termoplásticos. La materia prima granulada se introduce por una tolva a un barril donde un husillo la transporta a lo largo del barril. El material se va fundiendo ocupando menos espacio hasta que en el extremo sale fundido. La figura 2.4.a. muestra un extrusor típico, mostrando cada una de las partes que lo componen.

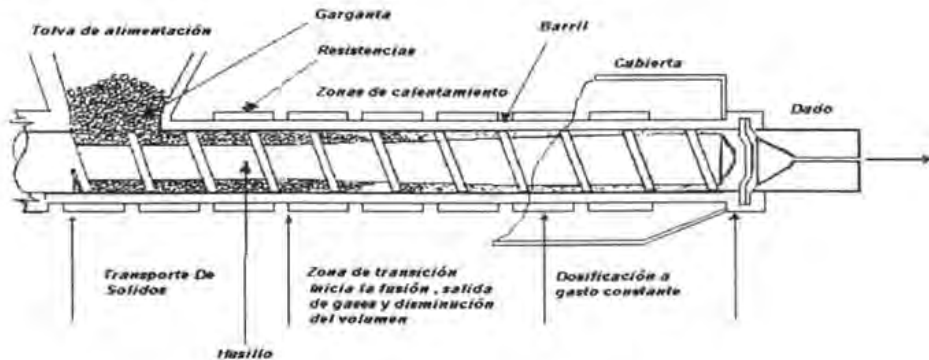


Figura 2.4.a Corte de un extrusor 46,

Un motor, ya sea de velocidad variable o fija, hace girar al husillo o tornillo y éste empuja el material, generalmente por tres zonas: zona de transporte, zona de transición y zona de dosificación.

a) Zona de transporte. Se recibe la materia prima por la tolva. En esta zona no hay fusión y sirve para empujar con el material sólido al material semifundido y al fundido. En la medida que el material avanza a lo largo de la zona de alimentación, comienza a ser compactado y calentado. El calentamiento es debido a la fricción y a la conducción de energía desde las bandas de calentamiento del barril.

b) Zona de transición. El material empieza a fundir y a expulsar aire en retroflujo. Durante la fusión del material se produce un incremento en su densidad aparente. En la zona de fusión el tornillo presenta una progresiva reducción del canal; el inicio de la fusión ocurre a poca distancia de la tolva y se extiende hasta aproximadamente el 50-60% de la longitud del extrusor. Una vez que la masa de polímero se encuentra 100% en estado líquido o fundida, pasa a la zona de dosificación o bombeo.

c) Zona de dosificación. Obliga al material fundido a fluir homogéneamente hacia el dado. En esta zona se debe tener un buen mezclado y se debe de generar la presión necesaria para que la masa líquida de polímero pueda atravesar las restricciones del cabezal y la boquilla, a una velocidad constante. Generalmente la zona de dosificación o bombeo tiene un volumen de canal constante.

Los principales parámetros para el control del proceso de extrusión son:

a) Temperatura: La temperatura óptima de extrusión de cada resina dependerá de su distribución de pesos moleculares y de la temperatura de fusión.

b) Velocidad del husillo: En los procesos de extrusión se trata de obtener el máximo caudal que permita la obtención de un producto de alta calidad.

c) Composición del material: En los procesos de extrusión generalmente se utiliza más de un ingrediente; así que se deben de tener presentes las características de estos materiales para obtener un buen mezclado, o en el caso de una polimerización un buen rendimiento en la reacción.

## 2.5 Extrusión reactiva <sup>8,12</sup>

El extrusor puede utilizarse como un reactor continuo, en el cual se pueden llevar a cabo reacciones químicas de polimerización (síntesis de homopolímeros, copolímeros y reacciones de entrecruzamiento), modificación de polímeros, ya sea para su posterior compatibilización con mezclas inmiscibles, o cambiar la estructura agregando grupos funcionales, ramificando y entrecruzando.

Se ha reportado el uso de la extrusión reactiva en alimentos <sup>88, 92</sup>, farmacia <sup>92</sup>, para la obtención de materiales biodegradables <sup>55</sup>, para el reciclaje de materiales <sup>54, 71</sup>, la síntesis de materiales con retardantes a la flama <sup>83</sup>, la obtención de nuevas fibras <sup>76</sup>, y membranas <sup>74</sup>; también se han llevado a cabo estudios de modelamiento del proceso de extrusión reactiva <sup>91, 90,12</sup>.

La extrusión reactiva surge como una alternativa con la cual se pueden obtener mejores propiedades mecánicas de ciertos materiales, nuevos materiales con alta estabilidad térmica, cambiar las características reológicas, ópticas, adhesivas, etc. Esto se hace por medio de reacciones químicas, las cuales ocurren mientras los materiales son fundidos al pasar a través del extrusor a velocidad y temperatura controlada, con la omisión de disolventes que pueden ser necesarios en otro tipo de proceso de polimerización.

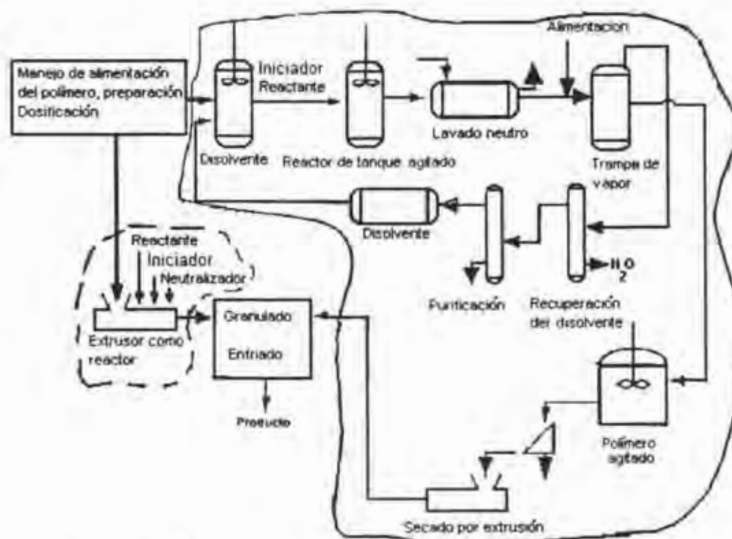
### 2.5.1 Ventajas de la extrusión reactiva

Las ventajas de la extrusión reactiva se pueden resumir de la siguiente forma:

- Sin el uso de disolventes desaparece el equipo y los gastos necesarios para la recuperación, separación y purificación de éstos.
- La tendencia mundial es la desaparición de sustancias nocivas innecesarias (disolvente); en caso de utilizarlos, la legislación ambiental exige un uso normativo en el manejo de disolventes. Todo esto es innecesario en el caso de la extrusión reactiva.

- Se pueden procesar materiales con alta viscosidad. El husillo del extrusor puede diseñarse de acuerdo a las condiciones de mezclado requeridas. La superficie de contacto con el barril, así como el movimiento del husillo, provocan una transferencia de energía aceptable.
- Es un proceso continuo y se pueden obtener productos acabados de forma directa.
- El tiempo de residencia en este tipo de reactores es relativamente corto, por lo que se pueden obtener distribuciones de pesos moleculares estrechas, en el caso de una polimerización en masa.
- Se posee un buen control de la rapidez de extrusión y temperatura externos, los cuales se ajustan a la naturaleza de la reacción.

La figura 2.5.1 muestra un esquema en el cual se puede apreciar todo el equipo que se ahorra al utilizar un proceso por extrusión reactiva, en lugar de un proceso por polimerización en solución.



*Figura 2.5.1 Comparación entre la polimerización por un método convencional y por extrusión reactiva.*

---

## 2.5.2 Desventajas de la extrusión reactiva

Las desventajas de este proceso radican principalmente en el control de la reacción. Algunas reacciones son altamente exotérmicas y si bien se posee un buen control de la temperatura externa, el incremento en la temperatura en el seno del material puede ser demasiado grande para ser controlado adecuadamente.

Sólo se deben de efectuar polimerizaciones en las que la cinética de reacción las permita realizar en un tiempo de residencia relativamente corto, sin que aparezcan varias reacciones al mismo tiempo.

Los materiales con muy baja viscosidad poseen problemas de transporte, y el material tiende a degradarse en el extrusor.

## 2.5.3 Trabajos de extrusión reactiva <sup>8</sup>.

Se han desarrollado diferentes trabajos utilizando extrusión reactiva. A continuación se discuten algunas aplicaciones características.

### 2.5.3.1 Degradación controlada.

Una de las aplicaciones de la extrusión reactiva es la degradación controlada y consiste en la modificación del MW y de la MWD por medio de reacciones de radicales libres. Este método es aplicado en el polipropileno (PP) <sup>8, 56</sup>. y Polietileno de baja densidad (LDPE) <sup>84</sup>. Recientemente se ha utilizado también en estudios para el reciclaje de Poli(tereftalato de etileno) PET<sup>54, 57</sup>. para la obtención de materiales biodegradables<sup>55</sup> y en poliamidas (PA) <sup>8</sup>.

La degradación controlada involucra los siguientes pasos: iniciación, escisión, transferencia y terminación. La reducción en MW ocurre a través de la abstracción de un átomo de hidrógeno de un carbón terciario de una cadena de polímero, preferiblemente de los radicales del polímero y la subsecuente ruptura de la cadena (escisión beta) y la formación del radical polimérico. La reacción puede terminar por recombinación o por desproporción del polímero con radical libre.



---

### 2.5.3.2 Polimerización en masa

Las reacciones de polimerización en masa se han llevado a cabo a partir de:

- a) Un solo monómero o un prepolímero (homopolimerización).
- b) Mezclas de monómeros o prepolímero/monómero (para la obtención de copolímeros). Estas reacciones se llevan a cabo con poco o sin disolvente, obteniendo materiales de alto peso molecular.

A veces se forman reacciones de entrecruzamiento y, en consecuencia, la viscosidad aumenta de manera considerable. En estos casos la transferencia de energía se dificulta y también se puede presentar separación de fases. Por medio de este tipo de polimerizaciones se han obtenido productos por radicales libres, reacción en etapas y por polimerización aniónica. A continuación se presentan algunos ejemplos.

#### 2.5.3.2.1 Polimerización por etapas o pasos

En estas reacciones se utiliza el mecanismo de una polimerización por pasos. En este caso se obtiene un subproducto, el cual se remueve del proceso. También se ha utilizado para la obtención de monómeros y resinas; entre otros se ha trabajado con polieterimidas, poliésteres, resinas de melanina-formaldehído y monómero de cianocrilato.

#### 2.5.3.2.2 Polimerización aniónica.

Se puede producir PA-6<sub>8</sub> de alto peso molecular con una conversión del 90 al 95 % en sólo pocos minutos; ésto en contraste con el proceso de polimerización hidrolítica, el cual requiere de mas de 10 h. Esta polimerización se lleva a cabo en presencia de catalizadores a partir de la caprolactama. También se han obtenido copolímeros de estireno butadieno<sup>58</sup> y PA las cuales ya se están utilizando para modificación de otros materiales<sup>59, 65</sup>.

### 2.5.3.2.3 Polimerización por adición <sub>8</sub>

La polimerización por adición se lleva a cabo mediante los pasos clásicos de radicales libres (iniciación, propagación, terminación y transferencia de cadena). En este tipo de polimerizaciones se han utilizado uno o varios iniciadores, los cuales se escogen de acuerdo al tipo de monómero y la temperatura de procesamiento, tomando en cuenta su tiempo de vida media. También se utilizan agentes de transferencia de cadena como un medio de control del peso molecular. Es posible obtener altas conversiones en tiempos cortos.

Ejemplos de estas aplicaciones incluyen a adhesivos termofusibles, artículos reciclables de copolímeros carboxílicos y varios modificadores de impacto termoplásticos. La tabla 2.5.3.2.3 muestra algunos ejemplos de polímeros por adición.

Clasificación	Polímeros	
Acrílicos	Homopolímeros	Poli(ácido acrílico) (PAA), poliestireno(PS) <sub>75</sub> , Poli(ácido láctico) (PLA) <sub>85,86</sub> , PA <sub>89</sub>
	Copolímeros	Acrilato de etilo (EA)- ácido metacrílico (MAA), metacrilato de aminoetilo - éter vinil propílico, isooctilacrilato -ácido acrílico (AA), ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico-dimetil acrilamida; poli(MMA- EA) <sub>2</sub>
	Terpolímeros	Acrilato de butilo (ABU)- S- 2-hidroxietilacrilato, EA-AA ABU, EA-MAA-tridecilmecrilato, acrilonitrilo (AN)-S-MAH
Estrénicos	Homopolímeros	PS (como prepolímero y con monómero)
	Copolímeros	S-co-MAH, S y AN, S y MMA, S y acrilamida, S-butadieno(B), S-IS, S-divinilbenceno (DVB)
	Terpolímeros	ABS (a partir de estireno y acrilonitrilo en presencia de polibutadieno (PB). disuelto)
Poliolefinas	Homopolímeros	PB atáctico
	Copolímeros	PP con etileno(E), PP, ciclopentadieno.
	Mezclas	Hule de butadieno (BR) con una mezcla de isobutileno(IB) e isopreno IS, PB.
Otros	Homopolímeros	PA6, LDPE, PMAH, polixilosanos, poliepóxidos, poliacetales, PUs,
	Copolímeros	Poliuretano(PU)-ureas, EPDM-MAH
	Mezclas	BR con una mezcla de IB e IS, PB.

*Tabla 2.5.3.2.3 Ejemplos de polímeros obtenidos en masa, por adición vía extrusión reactiva.*

---

### 2.5.3.3 Reacciones de ramificación o de injerto

El injerto por extrusión reactiva involucra la reacción de un polímero fundido con un monómero o mezcla de monómeros capaces de formar injertos sobre el cuerpo del polímero. El extrusor utilizado en las reacciones de injerto puede incluir secciones de mezclador intensivo y el husillo debe estar diseñado para exponer una área máxima superficial del sustrato del polímero al agente de injerto.

En algunos casos el monómero que va a ser injertado se inyecta dentro del material fundido, de modo que una gran área de polímero es expuesta al injerto. Un iniciador, como un peróxido, puede ser preparado y agregado por separado antes de adicionar el monómero de injerto, o premezclado con el sustrato del polímero en la forma de un concentrado. El monómero que no reacciona, así como otras sustancias volátiles pueden desalojarse por vacío, en la zona previa a la salida por el dado.

Un eficiente mezclador del monómero con el polímero es esencial para minimizar la homopolimerización. La composición final dependerá de los siguientes factores, entre otros.

- a) La relación de reactividades
- b) La relación molar de mezclador.
- c) La cantidad de iniciador.
- d) La temperatura de procesamiento.

La longitud de la cadena injertada puede ser muy pequeña. En algunas ocasiones constituye una unidad monomérica, en cuyo caso el polímero tendrá pocas diferencias en sus propiedades mecánicas, pero marcada diferencia en sus propiedades químicas.

Varias reacciones de ramificación se han llevado a cabo por extrusión reactiva en los últimos años <sup>61,63,64</sup>; en la tabla 2.5.3.3 se muestran algunos ejemplos de polímeros obtenidos por injerto.

Clasificación	Injerto	Injertado sobre:
Vinilsilanos	Vinilsilanos	Polietileno (PE) <sub>61</sub> , poliolefinas(PO) <sub>64</sub> HDPE; metacriloxipropilo, copolímeros de etileno-buteno, estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS), copolímeros de etileno-alfa-oleofinas.
Acrílicos	Ácido acrílico	POs <sub>64</sub> (PP, PE, PS, poli(etileno-co-vinilacetato)(EVA) polimetilpenteno, ABU, entre otros)
	AA, n-butilmetacrilato , o laurilmetacrilato	PP, EP o mezclas de ambos
	AA	Hule natural
	Metacrilato de glicidilo (GMA)	PP, ABS, EPDM, copolímeros de LDPE, HDPE, EP, PE
	MMA	EPDM
	dimetil amino etilmetacrilato	Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)
	derivados de acrilatos, N-metacriololcaprolactama	PPE
Metacrilamida	PPE	
Estirénicos	Estireno	PP, PPE, PPE-MMA, S-AN, acrilato hidroxietilo(HEMA), HEMA – MMA.
Anhídrido maleico	Anhídrido maleico	Copolímero de etileno-buteno, dibutilmaleato (DBM), PE <sub>62</sub> , LDPE <sub>61</sub> , EPDM, LLDPE, HDPE, PP, EVA, poli(acrilato de etilo) (PEA), PB, poliisobutileno(PIB), copolímero de etileno-propileno-1,4-hexadieno, anhídrido tetrahidroftálico (THPA), copolímero de etileno-metilacrilato. S-B, poliisopreno(PI), S-IS, S-B-S/butil etileno /S
Otros	Propileno <sub>62</sub>	PP
	Ácido itaconico <sub>63</sub>	LDPE
	Dietilmaleato <sub>60</sub>	PE
	N-fenilmaleimida	Copolímero de S-B

*Tabla 2.5.3.3 Ejemplos de polímeros de injerto vía extrusión reactiva.*

#### 2.5.3.4 Formación de copolímeros intercalados. <sup>8</sup>

Es posible llevar a cabo la reacción de 2 o más polímeros para formar copolímeros en bloque, ramificados o al azar por enlaces iónicos o covalentes, pudiéndolos clasificar en:

- De recombinación : en bloques y al azar.
- En bloques: inicia con un tipo de polímero y termina con otro tipo

- c) Copolímeros de injerto: se diferencia del otro debido a que parte de 2 polímeros.
- d) Entrecruzamiento covalente: formación de redes interpenetradas.
- e) Formación de un enlace iónico: reacciones de injerto.

En la tabla 2.5.3.4 se muestran algunos ejemplos de este tipo de copolímeros.

Tipo de reacción	Ejemplo
Recombinación	PE/ PIB; hule de nitrilo/PVC; PP/PA <sub>74</sub> , poliéster/PA; poliariolato/PC; poliariolato/PC/PET; PC/PET; poliacrilato/PET. tetrapropilen bencen sulfonato(TPS)/LLDPE <sub>68</sub> , PP/PS <sub>70</sub> PA-6/ poli(óxido de fenilo) (PPO) <sub>72</sub>
En bloques	PPE/PA6; PPE/SEBS; PA6/PET; PA6/PBT; PA6/PC
Copolímeros de injerto	PP/PP <sub>62</sub> , PA6/PE, PP, EP-g-MA, copolímero de etileno-ácido metacrílico; EAA, EPDM-g-MA, EP-g-MA, PE-g-MA, copolímero de etileno-AA, LDPE-g-MA; PA6 con PB modificado o copolímeros de S, poli(éter de fenileno); poliéster con POs ; ABS/GMA, PS/ABS. PA6/ Poli(óxido de fenilo) (PPO) /S-SMA <sub>86</sub> , S-MAH con poli(éter glicol , tetrametil) (PTMEG) <sub>73</sub>
Entrecruzamiento covalente	Copolímero de S + copolímero de etileno; copolímero de S o etileno + PP; PE + hule natural(RN); PE + alcohol polivinílico; poli(éter de fenileno) + copolímero de S o etileno o PP.
Formación de un enlace iónico	PPE/POs; PPE/polioxilanos, EPDM/TSE, PPE/PS, PS/EP, PS/EPDM, EPDM/copolímeros de S-4VP, (PPE/PS)/PA6 y PS/PA6 <sub>67</sub> , PA6 <sub>69</sub>

**Tabla 2.5.3.4 Ejemplos de copolímeros intercalados via extrusión reactiva.**

### 2.5.3.5 Reacciones de acoplamiento / entrecruzamiento.

Las reacciones de acoplamiento/entrecruzamiento se llevan a cabo entre polímeros con: agentes polifuncionales de acoplamiento, agentes de condensación o agentes de entrecruzamiento; para aumentar el peso molecular -por extensión de cadena o ramificación- o para aumentar la viscosidad del fundido por entrecruzamiento.

Este tipo de reacciones se pueden clasificar como:

- a) Entrecruzamiento por medio de agentes polifuncionales.
- b) Entrecruzamiento por agentes entrecruzantes: se puede llevar a cabo por vulcanización dinámica , con presencia de peróxidos, con agentes oxidantes, iniciada por esfuerzos mecánicos, con agentes bifuncionales

- c) Entrecruzamiento iónico. Se lleva a cabo por medio de agentes iónicos , generalmente sales metálicas.

Tipo de reacción	Ejemplo
Entrecruzamiento por medio de agentes polifuncionales	Poliámidas con: poliepoxis, poliisocianatos, policarboimidas, polilactamas. Poliésteres con: poliepoxis, polioxizolinos, poliisocianatos, policarboimidas, poliftaimidas <sup>76</sup> . PET <sup>71</sup>
Entrecruzamiento por agentes entrecruzantes	Butadieno AN con RB, RB con PP o PE; S-B, AN-butadieno, EPDM con PBT, PC, poliéster, PA6.y combinaciones de los anteriores PBTcon ABS <sup>77</sup> .
Entrecruzamiento iónico.	Hule de PI, PE de ultraalto peso molecular, copolimeros de ácido metacrilico-etileno, terpolimeros de ácido metacrilico-etileno-acetato de vinilo, copolimero de EMA, etc.

*Tabla 2.5.3.5 Ejemplos de reacciones de acoplamiento / entrecruzamiento por extrusión reactiva.*

### 2.5.3.6 Modificación de grupos funcionales / funcionalización de polimeros.

La funcionalización es una modificación química que se efectúa al introducir grupos funcionales sobre, a los lados y al final de las cadenas de los polimeros; o la modificación de grupos funcionales ya existentes; este método se utiliza cuando no es posible introducirlos mientras se lleva a cabo la polimerización del polimero por los otros métodos (solución, suspensión, emulsión y masa), porque los monómeros que se utilizan son inertes o no reactivos.

El polimero funcionalizado se puede preparar por polimerización y copolimerización de monómeros reactivos, por modificación química o una combinación de ambos.

La modificación química del poliestireno se ha estudiado ampliamente por la naturaleza del polimero que posee un anillo aromático rico en electrones y lo hace susceptible a reacciones de sustitución electrofílica aromática.

Se han llevado a cabo reacciones de funcionalización por halogenación<sup>83</sup>, sulfonación<sup>79</sup>, introducción de grupos: hidroperóxidos, maleicos<sup>78</sup>, carboxílicos, trialcóxisilil, éster; así como reacciones de ciclización<sup>79,80</sup> y transesterificación.

## 2.6 Diseño de experimentos<sup>47, 48, 49</sup>.

Los diseños de experimentos son modelos estadísticos clásicos, los cuales sirven para averiguar qué factores influyen principalmente en las variables del proceso y, si existe influencia de algún factor, cuantificarla.

Un diseño de experimentos se realiza por alguno de los siguientes motivos:

- Determinar las principales causas de variación en la respuesta.
- Encontrar las condiciones experimentales con las que se consigue un valor extremo en la variable de interés o respuesta.
- Comparar las respuestas en diferentes niveles de observación de variables controladas.
- Obtener un modelo estadístico-matemático que permita hacer predicciones sobre las posibles respuestas futuras.

En el análisis de los resultados que se obtienen en un experimento también se puede aprender de los estudios realizados a partir de datos recogidos por observación, de forma aleatoria y no planificada.

### 2.6.1 Diseño de experimentos tipo Taguchi<sup>47, 48</sup>.

En un diseño de Taguchi se debe de realizar un arreglo ortogonal de los factores del experimento. Cada renglón del diseño especifica una combinación de niveles de factores que deben de ser usados en una corrida del experimento. Los diseños ortogonales nos permiten estudiar la respuesta de cada factor independientemente de todos los demás factores. El diseño de Taguchi se usa para crear diseños de parámetros robustos, en el cual el objetivo principal es el encontrar arreglos de factores que minimicen las variaciones, ajustando o manteniendo el objetivo del proceso.

---

**2.7 Caracterización de polímeros.** <sup>37</sup>

La caracterización molecular de un polímero es el proceso por el cual se obtiene información acerca de:

- a) La estructura química de las macromoléculas.
- b) El peso molecular promedio del sistema.
- c) La distribución de pesos moleculares
- d) El tamaño de las macromoléculas.
- e) La forma de las macromoléculas, la forma que toman los agregados moleculares.
- f) Los movimientos moleculares originados por el calentamiento del sistema.

El objetivo terminal de un proceso de caracterización debería ser correlacionar las propiedades e información de las moléculas (microestructura) de un polímero, con sus propiedades macroscópicas, o sea con aquellos parámetros fisicoquímicos empleados en el diseño de ingeniería.

**2.7.1 Propiedades térmicas.** <sup>24, 28</sup>

Por medio del análisis térmico se pueden estudiar los cambios de entalpía asociados con el calentamiento, enfriamiento, templado, cristalización, o diferentes tratamientos térmicos de los polímeros y además se puede estudiar una gama de respuestas de los sistemas poliméricos a la temperatura que incluyen polimerización, degradación u otros cambios químicos.

Cuando un polímero se somete a calentamiento gradual, desde bajas temperaturas, suele pasar por diferentes etapas térmicas. La primera etapa que se registra es el cambio de un estado sólido vítreo a un estado fundido o gomoso. Esta etapa se llama temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Se aplica a polímeros amorfos, aunque los polímeros semicristalinos también presentan  $T_g$ , porque todos los polímeros tienen regiones amorfas entre las regiones microcristalinas. La  $T_g$  puede variar según el peso molecular del polímero, del método de preparación, la distribución de grupos terminales y el grado amorfo de una muestra polimérica.

---

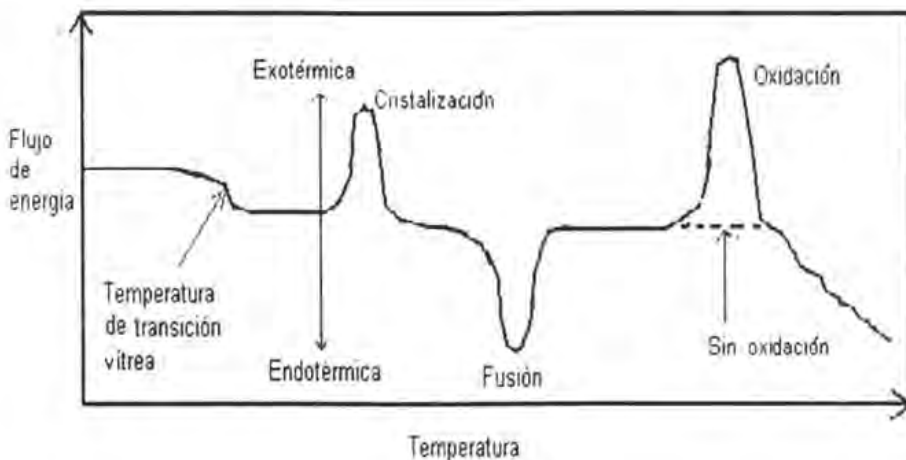


La temperatura de fusión ( $T_f$ ) se presenta cuando se ha absorbido una cantidad de calor suficiente para fundir al polímero. Si el proceso continúa a mayores temperaturas pueden darse reacciones que modifican la estructura química, como pueden ser reacciones de reticulación o de oxidación. Finalmente la temperatura a la cual el polímero se degrada se llama temperatura de descomposición ( $T_d$ ).

### 2.7.1.1 Calorimetría diferencial de barrido .

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una técnica que registra los cambios de energía necesarios para que sea cero la diferencia de temperaturas entre una sustancia y una de referencia, cuando se someten los especímenes a condiciones idénticas de velocidad de calentamiento o enfriamiento en función del tiempo o de la temperatura.

Dentro de la información que puede proporcionar esta técnica se encuentran las temperaturas de fusión, las temperaturas de cristalización ( $T_c$ ), temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), las temperaturas de descomposición. Y las energías de transición: el calor latente de fusión  $\Delta H_f$ , calor latente de cristalización  $\Delta H_c$ , el calor latente de vaporización  $\Delta H_v$ , etc. En la figura 2.7.1.1 se muestra un termograma típico de DSC.



*Figura 2.7.1.1 Diferentes tipos de transiciones obtenidas en DSC*

### 2.7.1.2 Análisis termogravimétrico <sup>32</sup>.

La termogravimetría (TGA) es una técnica utilizada para evaluar la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición, la extensión del curado en polímeros de condensación, la composición y alguna información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros. El equipo de análisis termogravimétrico consta de una balanza sensible, que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura.

### 2.7.2 Métodos espectroscópicos de análisis. <sup>28, 21, 37,95,28</sup>.

Los métodos espectroscópicos más comúnmente usados para el estudio de polímeros son:

Vibracional:	Infrarrojo, Raman
Resonancia Spin:	RMN, ESR
Electrónico:	Ultravioleta Visible
Dispersión:	Rayos X, Electrónica, Neutrónica.

#### 2.7.2.1 Espectroscopía infrarroja.

Cuando la luz infrarroja pasa a través de una muestra, algunas de las frecuencias son absorbidas y otras se transmiten. Las transiciones involucradas en absorción infrarroja son asociadas con cambios de vibración dentro de la molécula. Los diferentes enlaces presentes en polímeros (C-C, C=C, C=O, O-H, N-H, etc.) tienen frecuencias de vibración diferentes.

Las aplicaciones de espectroscopía infrarroja (IR) en polímeros se encuentran en el intervalo de  $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . La región de frecuencia de  $650\text{-}10\text{ cm}^{-1}$  se llama el infrarrojo lejano, y la región de frecuencia de  $4000\text{-}12,500\text{ cm}^{-1}$  infrarrojo cercano.

Por medio de IR se pueden identificar los componentes principales de una cadena estructural, distinguir isómeros configuracionales, detectar y medir cristalinidad, determinar la composición de polímeros, detectar reacciones de oxidación y degradación y en algunas veces proveer información acerca de la distribución de la secuencia y tacticidad en copolímeros.

Hay varios factores que pueden afectar el espectro infrarrojo:

- a) Las bandas sobrepuestas.
- b) La variación en el estado cristalino-amorfo de la muestra del polímero.
- c) La variación en la configuración de las unidades del monómero en la cadena del polímero, por ejemplo la forma estereoquímica diferente (sindiotáctico e isotáctico).
- d) La formación de enlaces intermoleculares por puentes de hidrógeno.
- e) La interacción intermolecular entre los componentes en mezclas de polímeros o copolímeros de injerto.

Estos factores deben ser considerados antes de que los procedimientos de calibración se lleven a cabo.

Para las determinaciones cuantitativas comparativas es necesario usar películas del mismo espesor y esta condición es difícil satisfacer, por lo que se aplica un método de norma interna estándar para eliminar las diferencias en espesor. Para ello se agrega al polímero en polvo o en solución una cantidad conocida de sustancia, cuya banda de absorción es fácil determinar, por ejemplo KIO,  $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ .

### 2.7.2.2 Resonancia magnética nuclear 32,97,95

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica que muestra las transiciones entre los niveles de energía de un núcleo magnético en presencia de un campo magnético externo. En la caracterización de polímeros se puede utilizar la RMN para observar diferentes tipos de núcleos. La RMN del carbono-13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) y RMN protónica (RMN  $^1\text{H}$ ) son los más usados.

La RMN protónica se lleva a cabo con frecuencia en estado líquido y sufre frecuentemente la desventaja de que los polímeros son pobremente resueltos con amplias líneas traslapadas y no puede ser usada sucesivamente para suministrar información sobre la composición, tacticidad e información configuracional.

---

La RMN del carbono es usualmente realizada en solución debido a la abundancia natural del  $^{13}\text{C}$  (1.1%). Los espectros son obtenidos frecuentemente por hinchamiento de la muestra en un disolvente. La RMN del carbono-13 es más reveladora debido a la más amplia separación de los movimientos de los carbonos (0-220 ppm, para el  $^{13}\text{C}$  vs 0-10 ppm, para el  $^1\text{H}$ ). Los espectros son interpretados más fácilmente que el espectro RMN  $^1\text{H}$ .

Aplicación de la espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  en la investigación de polímeros: Estereoquímica de las macromoléculas (isomerismo estructural, isomerismo estérico, conformación de macromoléculas, conformación helicoidal), ramificación de cadenas cortas o largas, mecanismos de polimerización, mecanismos de oxidación de polímeros, mecanismos de degradación, cuantificación de los comonomeros en un copolímero, estudio de la secuencia de distribución y tacticidad en polímeros y copolímeros, diferenciación entre mezclas, estudio de las interacciones moleculares en soluciones de polímeros, estudio de la morfología de los polímeros, estudio de los movimientos moleculares, estudio de difusión en películas de polímeros, estudio de la compatibilidad de los polímeros y mezclas de polímeros, estudio del entrecruzamiento, determinación de la Tg, etc.

### 2.7.3 Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica instrumental destructiva, utilizada para la determinación de los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno en muestras en estado sólido y líquido, estables e inestables.

El método analítico se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra por medio de combustión. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un gas portador a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

---

## CAPÍTULO 3. Desarrollo Experimental

En el desarrollo experimental se establecieron las técnicas a seguir para la síntesis y caracterización de los copolímeros, así como los materiales y equipo necesarios para llevar cabo este trabajo.

### 3.1 Material y equipo

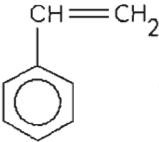
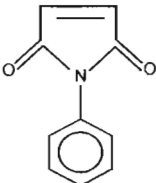
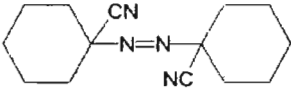
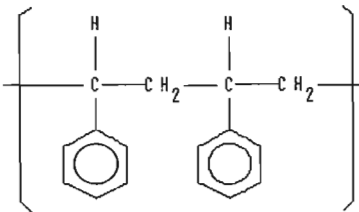
A continuación se listan el material y equipo empleado, y en la tabla 3.1 se presentan los reactivos utilizados para la síntesis, purificación y caracterización de las muestras obtenidas.

#### Material:

Matraces Erlenmeyer de 250 y 500 ml  
Vasos de P.P. de 100, 250, 500 y 1000 ml  
Agitadores magnéticos.  
Espátula  
Pipetas.  
Propipetas.  
Soporte universal con accesorios  
Cronómetro  
Cubeta de plástico  
Cajas de petri  
Papel filtro  
Embudo  
Estufa

#### Equipo:

- Extrusor Maxwell CS-194AV  
Facultad de Química anexo D
- DSC Du Pont Instruments, 910  
Differential Scanning Calorimeter.  
Instituto de Investigaciones en  
materiales..
- TGA Instituto de Investigaciones  
en materiales.
- FT-IR, Perkin Elmer 1615  
Spectrometer. Facultad de  
Química USAI
- Analizador elemental UAM
- Espectro Variant, modelo Unity  
Inova. Facultad de Química USAI

Nombre	Estructura	Descripción y función
Estireno		Reactivo analítico. Aldrich [100-42-5]. 99% de pureza, P.M.= 104.04 g/gmol. Monómero
N-fenilmaleimida		Reactivo analítico (Nipón Sokubai Kagaku Kogyo Co.), cristales amarillos, pureza: 99% P.M.= 173.17 g/gmol. Monómero
1,1'-Azobis (ciclohexancarboxitrilo)	 $C_{14}H_{20}N_4$	Punto de fusión 113-115 °C, tiempo de vida media 10 h a 88°C, P.M.= 244.34 g/gmol. Energía de activación 149.0 KJ/mol. Iniciador
Cloroformo Tricloruro de metano	$CHCl_3$	Reactivo analítico. Aldrich punto de ebullición: 62°C, P.M.= 119.4 g/gmol. Disolvente empleado en la purificación y caracterización
Metanol	$CH_3OH$	Grado industrial, punto de ebullición: 64.7 °C, P.M. = 32.0104, utilizado en la purificación de las muestras obtenidas
Poliestireno		Poliestireno comercial de bajo peso molecular por viscosimetría $M_v = 120,000$ por GPC $M_w = 80,000$

**Tabla 3.1** Listado de reactivos utilizados en la síntesis, purificación y caracterización de los materiales

### 3.1.2 Descripción del equipo de extrusión reactiva.

El equipo utilizado para realizar la extrusión es el extrusor de laboratorio Maxwell CS-194AV.(Figura 3.1.2.). Este equipo presenta ventajas tales como el control de mezclado y del tiempo de residencia del material. Además puede operar con poca cantidad de polímero (o mezcla de polímeros).

El extrusor tiene un diámetro de rotor de 1/4" (1.9 cm), la velocidad del rotor se encuentra en el intervalo de 70 a 240 RPM, la temperatura de trabajo se puede ajustar desde 20 a 400°C. Para mayores detalles ver apéndice sección 7.1.1.



*Figura 3.1.2 Extrusor Maxwell CS-194AV.*

---

---

### 3.2 Copolimerización de estireno / N-fenilmaleimida por extrusión reactiva.

Para llevar a cabo la copolimerización de estireno-N-fenilmaleimida por extrusión reactiva se desarrollaron los siguiente experimentos:

- Fase exploratoria
- Construcción de una curva de calibración
- Variación en el contenido de la concentración relativa de NFM
- Diseño de experimentos para la optimización.
- Optimización de la formulación.

#### 3.2.1 Experimentos exploratorios

Al inicio de este trabajo se preparo una serie de mezclas a diferentes concentraciones de poliestireno, N-fenilmaleimida e iniciador, las cuales fueron procesados a diferentes temperaturas y velocidades de extrusión.

Se esperaba que debido a la acción mecánica, la temperatura y la adición de iniciador aparecieran rupturas de cadenas en el polímero, y se injertara el monómero de N-fenilmaleimida; sin embargo en esta serie de experimentos no se obtuvieron resultados favorables ya que las muestras presentaron una fuerte coloración amarillo canario, que es el color característico del monómero de N-fenilmaleimida, el cual no se incorporó a las cadenas de poliestireno.

Después de esto se efectuaron mezclas de estireno, poliestireno, N-fenilmaleimida e iniciador; estas mezclas también fueron procesadas a diferentes temperaturas y velocidades de extrusión.

En las muestras obtenidas por medio de estos experimentos no se presentó la coloración amarillo canario que delata la presencia de monómero de N-fenilmaleimida, por lo que se decidió obtener los materiales de esta manera.

El procedimiento a seguir para la obtención de estos materiales se muestra en la secciones 3.3 y 3.6.



Estos experimentos exploratorios sirvieron como base para establecer las condiciones de operación y las cantidades adecuadas de los materiales a procesar. y observar los problemas que se presentan en este tipo de experimentos (degradación del material, evaporación del monómero de estireno y el establecimiento de la relación estireno/N-fenilmaleimida )

### **3.2.2 Obtención de una curva patrón.**

En base a los trabajos exploratorios se decidió construir una curva patrón, para establecer el porcentaje de incorporación de N-fenilmaleimida en las muestras. Para esto se preparó por duplicado una serie de mezclas de poliestireno con N-fenilmaleimida a diferentes concentraciones (0, 0.8, 1.6, 2, 2.4, 3.2 y 4 % en peso de NFM).

Estas mezclas no fueron pasadas por el extrusor; por lo que el porcentaje en peso de N-fenilmaleimida debe de corresponder exactamente al porcentaje en peso de la formulación.

Las mezclas se disolvieron y homogeneizaron en cloroformo, posteriormente se colocó la muestra en una caja petri y se secó en una estufa a 50 °C al vacío hasta la evaporación total del disolvente.

Finalmente se llevó a cabo la caracterización de las muestras por infrarrojo, con el fin de localizar los picos de absorción característicos de N-fenilmaleimida y del poliestireno.

### **3.2.3 Variación en el contenido de la concentración relativa de NFM.**

En esta parte se estableció un diseño de experimentos en el cual se plantea variar los niveles de un factor (en este caso concentración relativa del monómero N-fenilmaleimida) y los otros factores se mantienen constantes (velocidad de extrusión, la temperatura y la concentración relativa de iniciador).

En este tipo de experimentos no es posible estudiar la existencia de interacción entre los factores, son necesarios un gran número de pruebas y las conclusiones obtenidas en el estudio de cada factor tiene un campo de validez muy restringido; sin embargo estos experimentos sirvieron para establecer una relación N-fenilmaleimida-estireno-poliestireno (el monómero de N-fenilmaleimida depende de la solubilidad que presenta frente al estireno, por lo que la concentración de este también varía) y fijar los límites del contenido de N-fenilmaleimida en la formulación, ya que no fue posible procesar mezclas con un contenido mayor al 9 por ciento en peso de N-fenilmaleimida.

En la tabla 3.2.3. se muestra el porcentaje en peso y las cantidades utilizadas en gramos y moles de las reacciones llevadas a cabo.

Velocidad de extrusión:	100 RPM
Temperatura de extrusión:	190°C - 210°C

Clave del experimento	Iniciador			N-fenilmaleimida			Estireno			Poliestireno (g)
	% W $\times 10^{-1}$	Masa (g) $\times 10^{-1}$	Moles $\times 10^{-4}$	% W	Masa (g)	Moles $\times 10^{-2}$	% W	Masa (g)	Moles $\times 10^{-2}$	
ERVC 1	1	1	4	0.2	0.2	0.11	2	2	1.9	97.7
ERVC 2	1	1	4	0.5	0.5	0.28	3	3	2.8	90.9
ERVC 3	1	1	4	3	3	1.7	3	3	2.8	90.9
ERVC 4	1	1	4	6	6	3.6	9	9	9.8	84.9
ERVC 5	1	1	4	9	9	5.1	9	9	9.8	84.9

*Tabla 3.2.3. Cantidades utilizadas en cada experimento*

### 3.2.4 Diseño de experimentos.

Se llevó a cabo un diseño de experimentos tipo Taguchi para poder apreciar la influencia de las diferentes variables que afectan al proceso de polimerización. Entre otras tenemos: la rapidez de extrusión, la concentración relativa del monómero de N-fenilmaleimida y de estireno, la concentración relativa del iniciador y la temperatura.

En el diseño de experimentos se plantearon 4 niveles de concentración relativa de NFM y 2 niveles para las variables restantes. Taguchi propone un diseño robusto, por medio

del cual se reduce el número de experimentos a 8 en vez de 32 que son los experimentos que se llevarían a cabo en un diseño factorial normal.

El diseño se muestra en la tabla 3.2.4.a., donde 1 es el nivel más bajo y 4 es el nivel más alto para el primer bloque y para los bloques restantes: 1 nivel bajo y 2 nivel alto.

Clave del experimento	Concentración relativa de NFM	Concentración relativa de estireno	Concentración relativa de iniciador	Temperatura °C	Velocidad de extrusión RPM
ERDE 81	1	1	1	1	1
ERDE 82	1	2	2	2	2
ERDE 83	2	1	1	2	2
ERDE 84	2	2	2	1	1
ERDE 85	3	1	2	1	2
ERDE 86	3	2	1	2	1
ERDE 87	4	1	2	2	1
ERDE 88	4	2	1	1	2

**Tabla 3.2.4.a** *Diseño de experimentos con 4 niveles de concentración relativa y dos niveles para las otras variables arriba mencionadas.*

En la tabla 3.2.4.b se muestran las cantidades empleadas (en gramos y moles) en la formulación del diseño de experimentos; y en la tabla 3.2.4.c se reporta su correspondiente porcentaje en peso, temperatura y velocidad de extrusión.

Clave del experimento	Iniciador		N-fenilmaleimida		Estireno	
	Gramos $\times 10^{-2}$	Moles $\times 10^{-4}$	Gramos $\times 10^{-1}$	Moles $\times 10^{-3}$	Gramos	Moles $\times 10^{-2}$
ERDE 81	1	0.41	0.75	0.43	1.5	1.4
ERDE 82	3	1.2	0.75	0.43	2.5	2.4
ERDE 83	1	0.41	1.5	0.87	1.5	1.4
ERDE 84	3	1.2	1.5	0.87	2.5	2.4
ERDE 85	3	1.2	3	1.7	1.5	1.4
ERDE 86	1	0.41	3	1.7	2.5	2.4
ERDE 87	3	1.2	4.5	2.6	1.5	1.4
ERDE 88	1	0.41	4.5	2.6	2.5	2.4

**Tabla 3.2.4.b** *Cantidades empleadas en gramos y en moles del diseño de experimentos*

Clave del experimento	% W de NFM	% W de estireno	% W de iniciador	Temperatura °C	Velocidad de extrusión RPM	% W de poliestireno
ERDE 81	1.5	30	0.2	170-190	40	68.3
ERDE 82	1.5	50	0.6	190-210	120	47.9
ERDE 83	3	30	0.2	190-210	120	66.8
ERDE 84	3	50	0.6	170-190	40	46.4
ERDE 85	6	30	0.6	170-190	120	63.4
ERDE 86	6	50	0.2	190-210	40	43.8
ERDE 87	9	30	0.6	190-210	40	60.4
ERDE 88	9	50	0.2	170-190	120	40.8

*Tabla 3.2.4.c Porcentaje en peso, temperatura y velocidad de extrusión del diseño de experimentos*

### 3.2.5 Producto mejorado.

Con los resultados del diseño de experimentos Taguchi se llevó a cabo un análisis y en base a éste, se obtuvo un producto al cual se le llamo mejorado.

### 3.3. Obtención de los materiales.

Para la obtención de los materiales se preparó una mezcla reactiva, mientras el equipo de extrusión se acondicionaba para la reacción.

#### 3.3.1. Preparación de la mezcla reactiva

La forma en la que se prepara la mezcla es la siguiente:

- Se coloca en un vaso de precipitados la cantidad de monómero N-fenilmaleimida propuesta; en dos vasos por separado se pesan el iniciador y el poliestireno (las cantidades varían según el experimento).
- En otro vaso se pesa la cantidad de estireno y se adiciona al vaso que contiene el monómero de N-fenilmaleimida, junto con el iniciador; esta mezcla se pone en agitación hasta que se disuelve todo en el estireno.

### 3.3.2 Preparación del extrusor

El procedimiento para llevar a cabo las reacciones fue el siguiente:

- El extrusor tiene que estar libre de material residual de otros polímeros.
- Se fijan las temperaturas de entrada y de salida y se enciende el aparato manteniendo apagado el rotor. Se deja que el aparato se estabilice (que la temperatura que se fijo coincida con la temperatura del termopar ).
- Una vez estabilizado el equipo se fija la rapidez de extrusión (RPM) y se enciende el rotor.
- Se alimenta la tolva con poliestireno (polímero de limpieza) y se extrude aproximadamente por 10 minutos o hasta que no salga material quemado. Es importante tomar el tiempo de residencia del polímero de limpieza .

### 3.3.3 Extrusión reactiva

- a) Se espera que salga la mayor parte del polímero que se utilizó en la limpieza; se adiciona una cantidad de polímero a la tolva y se embebe con una cantidad proporcional de la mezcla de monómeros e iniciador.
- b) El poliestireno es soluble en su monómero, lo que hace que se reblandezca el polímero y que se ponga chicloso, lo cual dificulta la entrada de la mezcla. Por ello se debe empujar la mezcla con ayuda de un metal inoxidable.
- c) La primera parte del extrudido es una mezcla del polímero de limpieza con el polímero por lo que se desecha (aquí se toma en cuenta el tiempo de residencia del polímero ya que permite saber cuánto material se debe de desechar).
- d) Una vez extrudida toda la mezcla reactiva, ésta se granula y se alimenta otra vez a la tolva (de esta manera se trata de eliminar el monómero residual).

- e) Finalmente, se limpia el extrusor y el material extrudido se etiqueta y está listo para su purificación.

### **3.4 Purificación de los productos obtenidos.**

La purificación se lleva a cabo con el fin de eliminar el monómero residual de las muestras .

- a) Se coloca aproximadamente 1 g de muestra y disuelve en cloroformo
- b) Se filtra el material; se desecha el filtro y el líquido se recoge en otro vaso de precipitados (en las paredes del extrusor se llega a quemar el material. En este paso se desecha el producto quemado).
- c) El líquido se precipita en metanol, se filtra el material y se seca en una estufa de vacío a 40 °C.
- d) Se repiten los pasos de los incisos a), b) y c)
- e) El material ya purificado se puede utilizar para su caracterización fisicoquímica.

### **3.5 Caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos**

La caracterización de los productos obtenidos consistió en un análisis de:

- La estructura de los copolímeros obtenidos por medio de espectroscopia de infrarrojo (para todas las muestras) y resonancia magnética nuclear (sólo para el producto llamado mejorado).
- El contenido de N, C, e H se obtuvo por análisis elemental. (sólo para el producto llamado mejorado)
- Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico para observar la temperatura de transición vítrea y temperatura descomposición de los materiales obtenidos (para algunas muestras).

### **3.5.1 Espectroscopía infrarroja**

El análisis de estructura por infrarrojo se realizó en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Se usó un espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier con un intervalo de longitudes de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , Perkin Elmer 1615. El análisis se llevó a cabo en película; los espectros de infrarrojo se muestran en el apéndice sección 7.1.4.

### **3.5.2 Resonancia magnética nuclear**

Los análisis se realizaron en el laboratorio la USAI en el edificio B de la Facultad de Química; el equipo utilizado fue un Espectro Variant, modelo Unity Inova.

Se llevó a cabo la RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  a 300 MHz de la muestra optimizada. La muestra de polímero se disolvió en cloroformo deuterado a una concentración de 10 g de muestra /10 ml de disolvente. Los espectros se muestran en el apéndice sección 7.1.5.

### **3.5.3 Análisis térmico**

El análisis térmico se llevó a cabo para obtener la  $T_g$  por DSC y la  $T_d$  por TGA de los materiales.

#### **3.5.3.1 Calorimetría diferencial de barrido**

La temperatura de transición vítrea se determinó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, mediante calorimetría diferencial de barrido, en un analizador térmico Du Pont Instruments, 910 Differential Scanning Calorimeter.

Se pesaron entre 10 y 20 mg de cada una de las muestras secas de polímero y se colocaron charolas cerradas por una prensa; las mediciones se realizaron a panel abierto con un intervalo de temperaturas de 20 a 250  $^{\circ}\text{C}$ , se trabajó a rapidez de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Se llevaron a cabo 2 corridas para una misma muestra; los termogramas se muestran en el apéndice sección 7.1.2.

### **3.5.3.2 Análisis termogravimétrico**

La temperatura de transición vítrea se determinó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, mediante análisis termogravimétrico, en un analizador térmico Du Pont Instruments, 2100 Termo Gravimetric Analyzer.

Se tomaron entre 5 y 10 mg de cada una de las muestras secas de polímero. Las mediciones se realizaron en una atmósfera de nitrógeno, con un intervalo de temperaturas de 20 hasta 600 °C. Los termogramas se muestran en el apéndice sección 7.1.4.

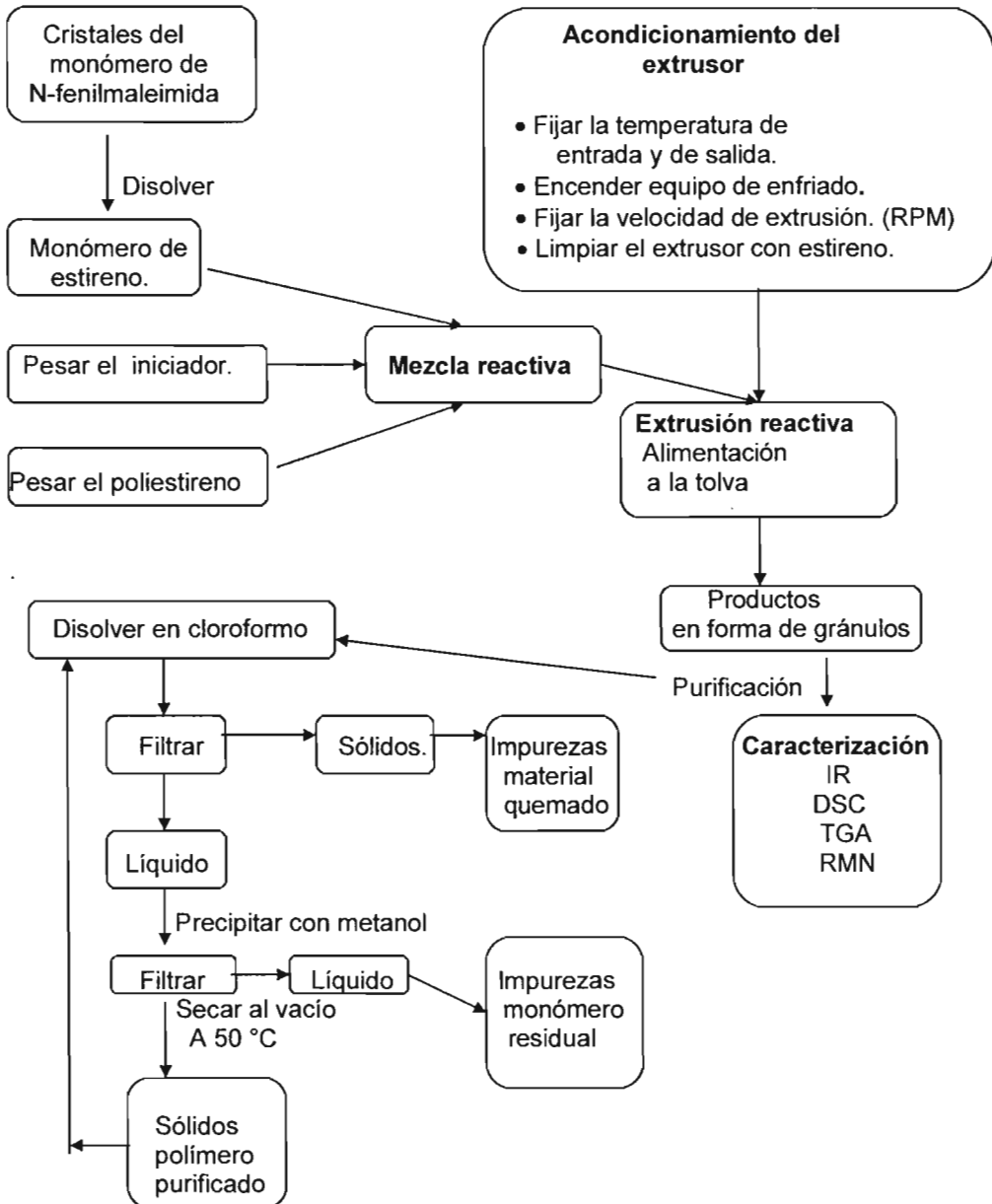
### **3.5.4. Análisis elemental**

El porcentaje de carbono, nitrógeno e hidrógeno de las muestras que presentaron mayor incorporación de NFM, según los resultados del análisis por infrarrojo se llevaron a cabo en el equipo de análisis elemental Perkin Elmer modelo 2400 CHNS Serie II, el cual está unido a una ultramicrobalanza Perkin Elmer modelo AD-6 en laboratorio de química en la UAM Iztapalapa. Las muestras deben de estar secas y homogéneas, se utilizaron entre 2 y 5 mg.



### 3.6 Esquema simplificado de la obtención de los materiales.

En esta parte se muestra el esquema simplificado de los pasos que se llevaron a cabo para la obtención de los materiales.



## CAPÍTULO 4. Resultados.





En este capítulo se presentan los resultados del desarrollo descrito en el capítulo 3 de este trabajo. Algunas tablas y gráficas complementarias se encuentran en el apéndice.

### 4.1 Espectroscopía Infrarroja.

Para estudiar la estructura de los copolímeros obtenidos se analizaron las muestras por espectroscopía infrarroja. Se esperaba encontrar las bandas características de los grupos funcionales correspondientes a cada polímero. En la tablas 4.1.a. y 4.1.b. se presentan algunos grupos funcionales contenidos en los monómeros y sus bandas características.

Homopolímero	Bandas características $\text{cm}^{-1}$			
Poliestireno	3100	3081	1600	1492
	1028	1450	750	699
	2924	1492		

*Tabla 4.1.a. Bandas características del homopolímero de estireno*

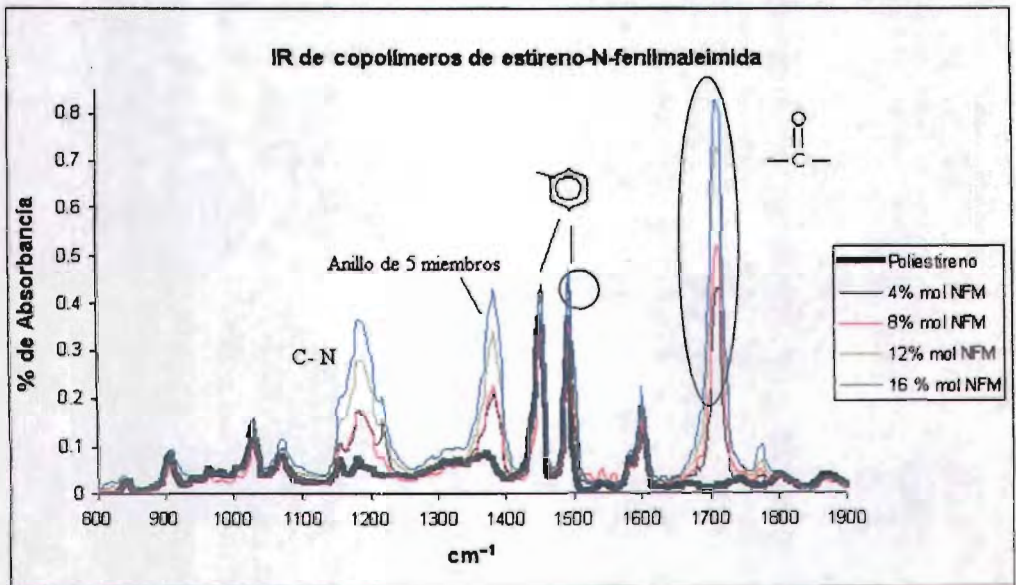
Grupo funcional	Intervalo ( $\text{cm}^{-1}$ )	
Anillo de 5 miembros	1384	
C-N	1184	
	1450, 1492	
—CH=CH—	1550–1650	
	1870–1650	
—CH— 	2800–3000	
	1710–1740	
C—C	110–1300	
—CH <sub>3</sub>	770–720	1475–1450
—CH <sub>2</sub> —	1250–800	y 2800–300

*Tabla 4.1.b. Bandas características correspondientes a algunos grupos funcionales en IR.*

En las siguientes tablas se puede apreciar la variación de las bandas características del grupo carbonilo en las muestras obtenidas; se puede observar la forma en que van apareciendo y aumentando de intensidad las bandas correspondientes a la N-fenilmaleimida, esto varía de acuerdo al experimento correspondiente. Los infrarrojos de todos los experimentos realizados se encuentran en el apéndice sección 7.1.4.

#### 4.1.1 Construcción de la curva patrón

En trabajos anteriores al comparar espectros de IR de poliestireno y copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida (gráfica 4.1.1.a), se observó que la mayoría de las bandas se superponen, ya que el monómero de N-fenilmaleimida al igual que el estireno también posee un anillo aromático, así que fue necesario escoger con cuidado las bandas características de los componentes, para establecer una relación de bandas, con el fin de conocer la incorporación de N-fenilmaleimida en las muestras obtenidas



Las bandas 1710, 1182 y 1383  $\text{cm}^{-1}$  son señales características del monómero de N-fenilmaleimida, y de todas éstas la más definida en los espectros aparece en 1710  $\text{cm}^{-1}$  por lo que se decidió trabajar en esta región.

La banda característica del estireno que se utilizó para poder establecer una relación de picos característicos fue la señal correspondiente a 1490  $\text{cm}^{-1}$ , está presenta un pequeño desplazamiento al incorporarse la N-fenilmaleimida (si se le compara con el poliestireno); este desplazamiento también lo presentarán las muestras obtenida por extrusión reactiva con bajo contenido de N-fenilmaleimida; por lo tanto se puede tomar como válida la relación de picos característicos 1710/1490 para obtener el porcentaje de incorporación de N-fenilmaleimida.

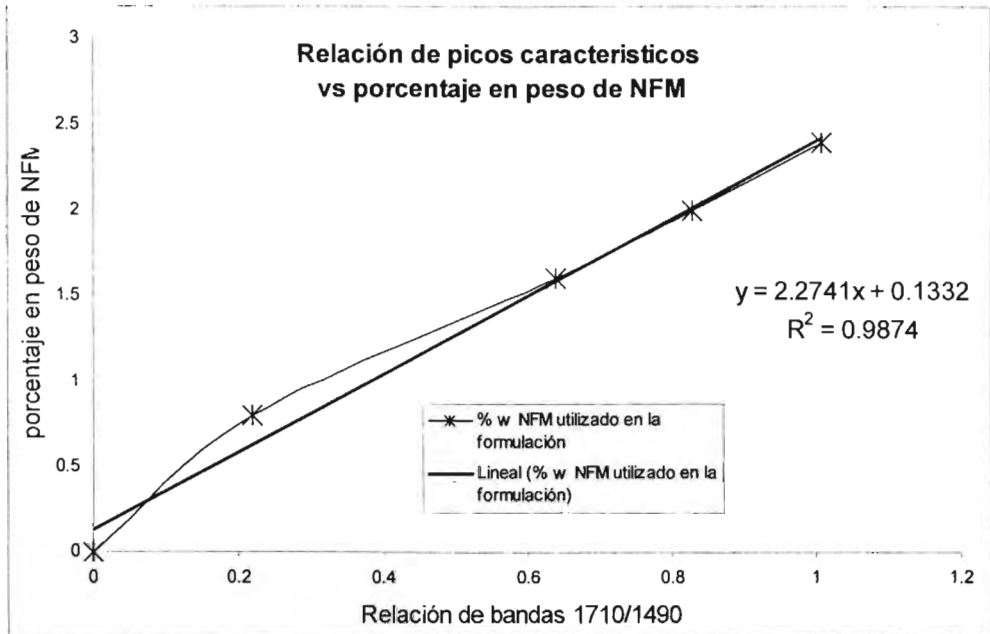
En la tabla 4.1.1.a se presentan los resultados correspondientes a las muestras (ver sección 3.2.2) que fueron analizadas por espectroscopia infrarroja para establecer la curva patrón.

Porcentaje en peso de NFM	Absorbancia 1710 C=O	Absorbancia 1490 anillo aromático	Relación de bandas 1710/1490
0	0	0.28	0
0.8	0.18	0.83	0.22
1.6	0.49	0.76	0.64
2	0.65	0.78	0.83
2.4	1.01	1	1.01
3.2	0.82	0.76	1.09
4	0.89	0.84	1.06

*Tabla 4.1.1.a Datos de absorbancia de los picos característicos de poliestireno y N-fenilmaleimida*

La relación de los picos 1710/1490 en absorbancia, junto con los de su correspondiente porcentaje en peso de N-fenilmaleimida, se utilizaron para construir la gráfica 4.1.1.b. y se seleccionó la relación que presentó una mayor linealidad; esto se hizo por medio de

Excel y se obtuvo una ecuación que relaciona el porcentaje de injercción con la relación de picos característicos.



*Gráfica 4.1.1.b. Relación entre absorbancia y contenido de N-fenilmaleimida*

#### Ecuación 4.1.1.

$$\% W NFM = 2.2741 (RA) + 0.1333$$

donde:

**RA** = Relación de picos característico 1710/1490

**% W NFM** = Porcentaje en peso de N-fenilmaleimida

En la tabla 4.1.1.b. se comparan los valores de N-fenilmaleimida utilizados en la formulación con los calculados por medio de la ecuación 4.1.1.; al obtener la diferencia entre estos dos se conoce el error que el porcentaje en peso de N-fenilmaleimida presenta en estos puntos al ser calculado por esta ecuación.

Relación de bandas 1710/1490	Porcentaje en peso de NFM utilizado en la formulación	Porcentaje en peso de NFM calculado con la ecuación 4.1.1	Error
0	0	0.13	- 0.13
0.22	0.8	0.63	+ 0.16
0.64	1.6	1.58	+ 0.12
0.83	2	2.02	+ 0.19
1.01	2.4	2.43	- 0.03

*Tabla 4.1.1.b Comparación de Porcentaje en peso de NFM utilizado en la formulación y el calculado con la ecuación 4.1.1*

#### 4.1.2 Variación de la concentración del monómero de N-fenilmaleimida

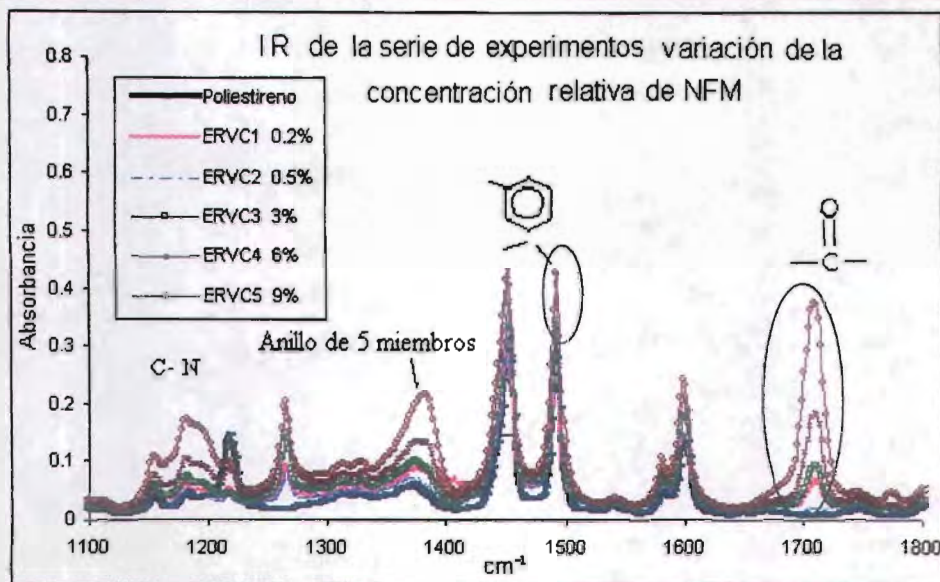
En esta serie de experimentos se utilizó la ecuación 4.1.1 para conocer la incorporación del monómero de N-fenilmaleimida de las muestras obtenidas.

El primer paso a realizar fue la identificación de las bandas características del copolímero en cada muestra, las cuales se encuentran resumidas en la tabla 4.1.2.

Clave del experimento	Porcentaje en peso de NFM	Anillo de 5 miembros		C = O 1710	Anillo aromático		Relación de bandas 1710 / 1493
		C - N 1184	1384		1453	1493	
Blanco	0%	-	0.05	0	0.29	0.28	0
ERVC 1	0.20%	0.04	0.06	0.01	0.31	0.27	0.03
ERVC 2	0.50%	0.03	0.03	0.02	0.17	0.16	0.13
ERVC 3	3%	0.06	0.09	0.08	0.36	0.33	0.24
ERVC 4	6%	0.07	0.11	0.17	0.43	0.4	0.43
ERVC 5	9%	0.16	0.17	0.37	0.46	0.45	0.82

*Tabla 4.1.2. Bandas características encontradas en la serie experimentos llamada variación de la concentración relativa de N-fenilmaleimida en el copolímero*

En la gráfica 4.1.2. encerradas en círculos se encuentran localizadas las bandas que se utilizaron para obtener el porcentaje de N-fenilmaleimida que se incorporó en las muestras obtenidas por extrusión reactiva.



Se puede observar, cómo aumenta la absorción de la banda característica del carbonilo ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) conforme se utiliza una mayor concentración N-fenilmaleimida en la formulación; mientras que la otra banda seleccionada correspondiente a los carbonos del anillo aromático ( $1490\text{ cm}^{-1}$ ) aumenta pero no con la misma intensidad que la banda del carbonilo.

Cabe mencionar que la intensidad de la banda de  $1490\text{ cm}^{-1}$  depende del contenido de ambos monómeros y presenta una variación muy pequeña esto debido que el poliestireno se encuentra en una proporción mucho mayor que la N-fenilmaleimida.

Cuando se utiliza una relación de picos característicos lo ideal para es que uno de ellos permanezca constante. El pequeño desplazamiento que presenta la señal de  $1490\text{ cm}^{-1}$  fue tomado en cuenta en la construcción de la curva patrón, pero solo en el intervalo propuesto (0-9 por ciento en peso de N-fenilmaleimida); por lo tanto se puede tomar como válida que la relación de picos característicos  $1710/1490$ , para obtener el grado

de incorporación de N-fenilmaleimida en las muestras. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1.2.b.

Clave del experimento ERVC	Relación de bandas 1710 / 1493	% W NFM utilizado en la formulación	% W NFM calculado con la ecuación 4.1.1.
Blanco	0.00	0.00%	0.00
ERVC 1	0.03	0.20%	0.10
ERVC 2	0.13	0.50%	0.48
ERVC 3	0.24	3.00%	0.87
ERVC 4	0.43	6.00%	1.33
ERVC 5	0.82	9.00%	1.92

*Tabla 4.1.2.b Porcentaje en peso de N-fenilmaleimida en las muestras obtenidas*

#### 4.1.3 Diseño de experimentos

Los resultados del diseño de experimentos se encuentran resumidos en la tabla 4.1.3, se puede observar que el experimento 5 fue el que mayor incorporación de N-fenilmaleimida presentó; para poder apreciar la influencia de los diferentes factores se llevó a cabo un análisis de promedios y de varianza.

Clave del experimento ERDE	C = O 1710 cm <sup>-1</sup>	Anillo aromático 1493 cm <sup>-1</sup>	Relación de bandas 1710/1493	% W NFM utilizado en la formulación	% W NFM calculado con la ecuación 4.1.1
ERDE 81	0.07	0.415	0.17	1.50%	0.64
ERDE 82	0.115	0.545	0.21	1.50%	0.78
ERDE 83	0.09	0.475	0.19	3%	0.71
ERDE 84	0.18	0.345	0.52	3%	1.46
ERDE 85	0.4	0.7	0.57	6%	1.52
ERDE 86	0.13	0.53	0.25	6%	0.90
ERDE 87	0.18	0.4	0.45	9%	1.36
ERDE 88	0.1	0.44	0.23	9%	0.84

*Tabla 4.1.3. Bandas características, porcentaje en peso de N-fenilmaleimida encontradas en la serie diseño de experimentos, según la formulación de la tabla 3.2.4.a*



### 4.1.3.1 Análisis de promedio

Por medio del análisis de promedios se determinan los efectos de los factores del diseño a diferentes niveles sobre la propiedad de interés del producto. Los resultados (relación de picos característicos) junto con el diseño de experimentos propuesto (tabla 4.1.3.1.a.) se utilizaron para llevar a cabo el análisis.

Clave del experimento	Factores					Relación de bandas 1710/1493
	Concentración relativa de NFM	Concentración relativa de estireno	Concentración relativa de iniciador	Temperatura °C	Velocidad de extrusión RPM	
ERDE 81	1	1	1	1	1	0.17
ERDE 82	1	2	2	2	2	0.21
ERDE 83	2	1	1	2	2	0.19
ERDE 84	2	2	2	1	1	0.52
ERDE 85	3	1	2	1	2	0.57
ERDE 86	3	2	1	2	1	0.25
ERDE 87	4	1	2	2	1	0.45
ERDE 88	4	2	1	1	2	0.23

**Tabla 4.1.3.1.a. Diseño de experimentos planteado y la relación de bandas de cada uno de los experimentos.**

Para llevar a cabo el análisis de promedio primero se toma el factor a analizar, después se suman los resultados de los factores por niveles y por ultimo se dividen entre el numero correspondiente a ese nivel; de esta manera se obtiene un promedio por nivel. En la tabla 4.1.3.1.b se muestran los resultados de los promedios de los factores por niveles.

A continuación se muestra un ejemplo de cómo se llevó a cabo el análisis de promedio para el factor concentración relativa de N-fenilmaleimida, utilizando los datos de la tabla 4.1.3.1.a. (relación de bandas 1710/1493).

Factor a analizar = Concentración relativa de N-fenilmaleimida.

Niveles = 1,2,3,4

Nivel 1 = 0.17, 0.21

Nivel 2 = 0.19, 0.52

Nivel 3 = 0.57, 0.25

Nivel 4 = 0.45, 0.23

$$n_{NFM}(\text{nivel1}) = \frac{A_1 + A_2}{2} = \frac{0.17 + 0.21}{2} = 0.19$$

$$n_{NFM}(\text{nivel2}) = \frac{A_3 + A_4}{2} = \frac{0.19 + 0.52}{2} = 0.355$$

$$n_{NFM}(\text{nivel3}) = \frac{A_5 + A_6}{2} = \frac{0.57 + 0.25}{2} = 0.41$$

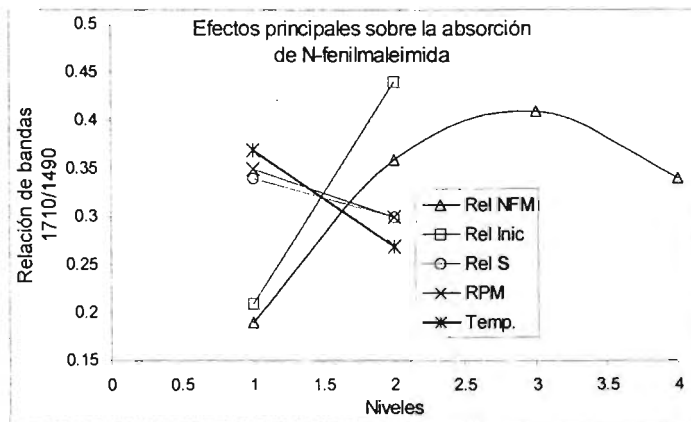
$$n_{NFM}(\text{nivel4}) = \frac{A_7 + A_8}{2} = \frac{0.45 + 0.23}{2} = 0.34$$

La tabla 4.1.3.1.b Muestra todos los promedios del diseño de experimentos

Nivel de variabilidad	Factores				
	Concentración relativa de NFM	Concentración relativa de estireno	Concentración relativa de iniciador	Temperatura °C	Velocidad de extrusión RPM
1	0.19	0.345	0.21	0.3725	0.3475
2	0.355	0.3025	0.4375	0.275	0.3
3	0.41				
4	0.34				

**Tabla 4.1.3.1.b. Promedios de los factores por niveles**

Después de tener los promedios se construye la gráfica de niveles vs factor (gráfica 4.1.3.1.). Si las líneas se cruzan existe interacción entre ella, si las líneas son paralelas la interacción es nula.



**Gráfica 4.1.3.1. Promedio de factor vs nivel empleado.**

### 4.1.3.2 Análisis de varianza.

Por medio del análisis de varianza se puede estimar el error en la varianza del sistema y determinar la importancia relativa de los factores en el diseño de experimentos, esto es la influencia que tiene cada factor en la síntesis de los copolímeros. A continuación se presenta, paso a paso, el análisis de varianza para el factor concentración relativa de N-fenilmaleimida.

- a) Se obtiene el promedio general del diseño de experimentos ( $n_{prom}$ ).

$$n_{prom} = \frac{n_1 + n_2 + \dots + n_n}{N} = \frac{0.17 + 0.21 + \dots + 0.23}{8} = 0.324$$

- b) Se calcula la suma de cuadrados por factor con la ecuación:

$$C_{factor\_nivel} = NCN * [(n_{(nivel)}) - n_{prom}]^2$$

Donde:

$NCN$  = número de componentes del nivel del factor a analizar.

$n_{(nivel)}$  = Promedio del factor por nivel (Tabla 4.1.3.1.b.).

$C_{factor\_nivel}$  = cuadrado del factor por nivel.

En el caso del factor concentración relativa de N-fenilmaleimida, fueron propuestos 4 niveles por lo que se obtienen 4 cuadrados.

$$C_{NFM1} = 2 * [(n_{nfm}(nivel_1)) - n_{prom}]^2 = 2 * [0.19 - 0.324]^2 = 0.0357$$

$$C_{NFM2} = 2 * [(n_{nfm}(nivel_2)) - n_{prom}]^2 = 2 * [0.355 - 0.324]^2 = 0.0019$$

$$C_{NFM3} = 2 * [(n_{nfm}(nivel_3)) - n_{prom}]^2 = 2 * [0.41 - 0.324]^2 = 0.0148$$

$$C_{NFM4} = 2 * [(n_{nfm}(nivel_4)) - n_{prom}]^2 = 2 * [0.34 - 0.324]^2 = 0.0005$$

Después se suman los cuadrados y esta suma es la variación por factor.

$$\text{Variación}_{NFM} = 0.0357 + 0.0019 + 0.0148 + 0.0005 = 0.0531$$

c) Determinación de la varianza.

La varianza se determina por medio de la ecuación:

$$\text{Varianza}_{\text{factor}} = \frac{\text{Variación}_{\text{factor}}}{\text{Numero\_de\_niveles} - 1}$$

$$\text{Varianza}_{NFM} = \frac{\text{Variación}_{NFM}}{4 - 1} = \frac{0.0531}{3} = 0.0177$$

d) El porcentaje de efecto del factor se determina con la ecuación

$$\text{Efecto}_{\text{factor}} = \frac{\text{Varianza}_{\text{factor}}}{\sum \text{Varianza}} * 100$$

$$\text{Efecto}_{NFM} = \frac{0.0177}{0.1483} * 100 = 28.91\%$$

La tabla 4.1.3.2 muestra el efecto de cada uno de los factores utilizados en el diseño de experimentos.

Factor	Variación	Varianza	Efecto del factor
Concentración Relativa De N-fenilmaleimida	0.0531	0.0177	28.91 %
Concentración Relativa De Estireno	0.0036	0.0036	1.97 %
Concentración Relativa De Iniciador	0.1035	0.1035	56.32 %
Temperatura °C	0.0190	0.0190	10.34 %
Velocidad De Extrusión RPM	0.0045	0.0045	2.46 %
Suma	0.1838	0.1484	100 %

**Tabla 4.1.3.2 Análisis de varianza sobre la incorporación de N-fenilmaleimida.**

#### 4.1.4 Mejoramiento del diseño de experimentos.

Con base a los resultados del diseño de experimentos se planteó la tabla 4.1.4.a. y al llevar a cabo el análisis IR por se obtuvieron los datos presentados en la tabla 4.1.4.b., si éstos se comparan con el experimento ERDE 85 (este experimento presentó mayor incorporación de N-fenilmaleimida ver sección 4.1.3) son muy parecidos entre si. Este experimento se llevó a cabo por duplicado, se obtuvo el espectro de resonancia magnética nuclear (sección 4.4) que, junto con el análisis elemental (sección 4.5), constituyeron el total de pruebas llevadas a cabo para la caracterización.

	Concentración relativa de NFM % W	Iniciador % W	Temperatura °C	Velocidad de extrusión RPM	Concentración relativa de S % W
Niveles	+	+	-	-	-
Optimizado	6 % W	0.6 % W	170-190	40	30 % W

*Tabla 4.1.4.a. Optimización de resultados del diseño de experimentos*

Clave del experimento	C = O 1710 cm <sup>-1</sup>	Anillo aromático 1493 cm <sup>-1</sup>	Relación de bandas 1710/1493	% W NFM utilizado en la formulación	% W NFM calculado con la ecuación 4.1.1	% de Injerción efectiva
EROPT	0.22	0.37	0.58	6.00	1.54 +/- 0.07	25.62

*Tabla 4.1.4.b. Resultados del experimento mejorado*

#### 4.2 Temperatura de transición vítrea

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido se muestran en la tabla 4.2. En el apéndice sección 7.1.3. se encuentran los termogramas correspondientes a las muestras analizadas. En cada caso se consideran los promedios de los cambios de pendiente en las temperaturas de los termogramas.

Clave del experimento	Temperatura de transición vítrea Tg °C
ERVC 0	104.26
ERVC 1	102.56
ERVC 2	104.26
ERVC 3	103.14 y 221.44
ERVC 4	104.24
ERDE 2	104.36

*Tabla 4.2 Temperaturas de transición vítreas de algunas muestras*

Estos termogramas no muestran la temperatura de transición vítrea del copolímero de estireno-N-fenilmaleimida; sólo en el experimento ERVC 3 se presentan dos Tg. La Tg del copolímero no se pueda apreciar con claridad debido a que la cantidad del monómero de N-fenilmaleimida es mínima con relación al poliestireno.

#### 4.3 Temperatura de descomposición

La tabla 4.3.a muestra la influencia de la temperatura de descomposición con respecto al experimento. Para esta serie de experimentos se tienen 2 temperaturas de descomposición, las cuales fluctúan entre los intervalos de 120°C -160°C y 340°C–410°C El primer intervalo corresponde a trazas de disolvente y el segundo corresponde a la temperatura de descomposición del polímero.

Muestra	Experimento	Temperatura de descomposición en atmósfera de aire
ERVC 0	1	141.48, 397.90
ERVC 1	2	126.94, 394.74
ERVC 2	3	127.29, 366.46
ERVC 3	4	149.96, 387.15
ERVC 4	5	146.26, 400.86
ERDE 2	6	346.08

*Tabla 4.3.a Temperaturas de descomposición de algunos experimentos*

#### 4.4. Resonancia magnética nuclear

En la tabla 4.2. se tienen las regiones que se esperaban encontrar y las regiones identificadas en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

CDCl <sub>3</sub> RMN $^1\text{H}$		
Zona de protón esperada		Zona de protón identificada
	1.92 2.75 2.75 1.92 2.94	2.065, 2.17 2.065, 2.17, 2.78 2.065, 2.17, 2.78
	7.24 7.64 7 7.64	7.23 7.57 7.037
	2.94 7.13 7.18 7.08 7.13	7.23 7.23 7.075

**Tabla 4.2. Comparativo de señales esperadas y encontradas en la muestra mejorada OPT2 por RMN  $^1\text{H}$ .**

en la tabla 4.2.b se tienen las regiones que se esperaban encontrar y las regiones identificadas en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

CDCl <sub>3</sub> RMN de <sup>13</sup> C		
Zona de carbono esperada		Zona de carbono identificada
	39.9	40.304
	36.7	40.304
	174, 175	No se encontró
	120.4	125.7
	128.7	127.6, 127.96
	140	145.8
	124	125.7
	32	40.304
	139.4	145.8
	128.3	127.6, 127.96

*Tabla 4.4.b. Comparativo de señales esperadas y encontradas en la muestra optimizada OPT2 por RMN de <sup>13</sup>C*

#### 4.5 Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental se encuentran reportados en la tabla 4.5 estos datos indican la presencia de nitrógeno y por consecuencia de N-fenilmaleimida en las muestras. Cabe mencionar que por medio de esta técnica no es posible descubrir la existencia de oxígeno, por lo que no se describen en la tabla 4.5.



Muestra	Teórico según la formulación empleada			Experimental		
	% de C	% de H	% de N	% de C	% de H	% de N
ERDE 84	91.73	7.48	0.79	90.62	7.53	2.01
ERDE 85	91.73	7.48	0.79	76.2	6.22	2.38
ERDE 87	91.46	7.37	1.17	89.71	7.38	3.21
EROPT	91.73	7.48	0.79	90.45	7.74	1.92

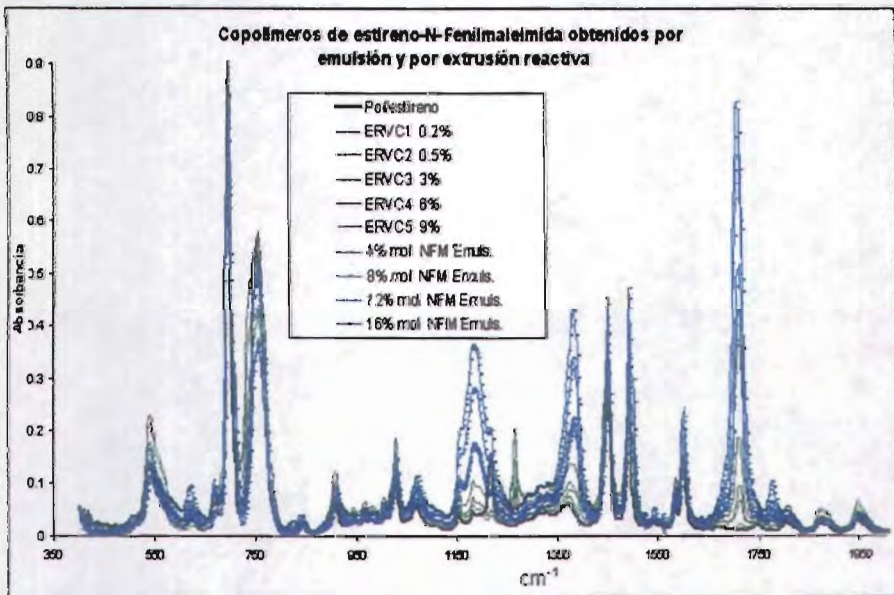
*Tabla 4.5 Resultados del análisis elemental*

## CAPÍTULO 5. Análisis de Resultados.

A continuación se discuten los resultados del desarrollo descrito en el capítulo 4 de este trabajo. Algunas tablas y gráficas complementarias se encuentran en el apéndice.

### 5.1 Espectroscopía infrarroja.

Por medio de esta técnica es posible saber si tenemos copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida. En la gráfica 5.1a se tienen espectros sobrepuestos de estireno-N-fenilmaleimida obtenidos por emulsión y por extrusión reactiva; se pueden apreciar las bandas características del copolímero de N-fenilmaleimida en los 2 casos; sólo que en el caso de extrusión reactiva una banda se encuentra desplazada, esto se debe a que el bajo contenido de N-fenilmaleimida presente en estas muestras no hace posible que se traslapen las bandas como sucede en el caso de copolimerización en emulsión.



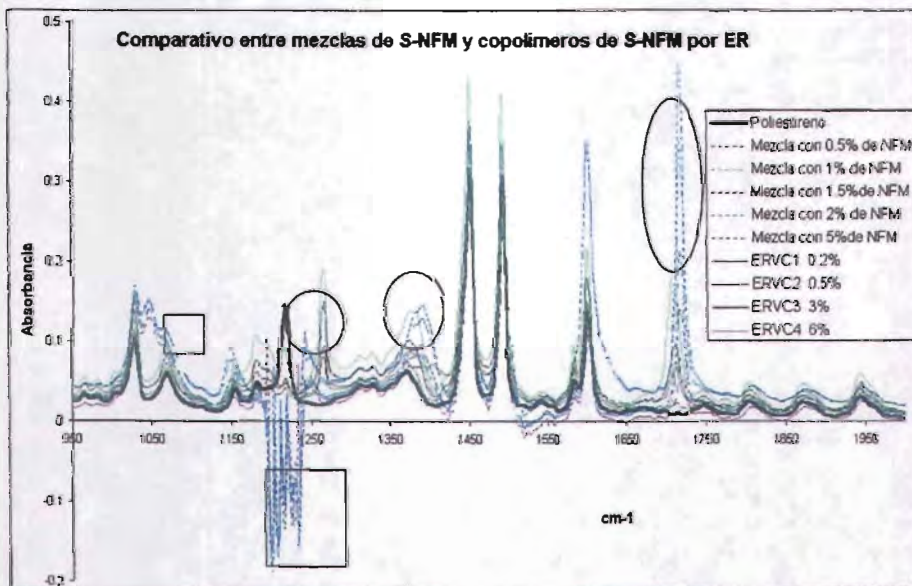
**Gráfica 5.1a IR de copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida obtenidos por emulsión y por extrusión reactiva**

Sin embargo, podría ser que no se tuviera una incorporación a nivel químico sino sólo a nivel físico, así que se tomaron los espectros correspondientes a las mezclas de

poliestireno-N-fenilmaleimida que se utilizaron para la construcción de la curva patrón y se compararon con los espectros obtenidos por extrusión reactiva.

En la gráfica 5.1.b se pueden apreciar las diferencias que existen entre una mezcla (e presentan fuerzas intermoleculares y no enlaces entre monómero y polímero) y el copolímero, las señales en el caso de una mezcla aparecen desplazadas y presentan una fuerte interacción con el disolvente utilizado en la purificación.

Encerrados en cuadros se encuentran las partes que corresponden a una mezcla y que no aparecen en un copolímero, mientras que encerradas en un círculo se muestran las regiones que presentan cambios en el poliestireno al ser modificado por N-fenilmaleimida a nivel químico (formación de enlaces).



**Gráfica 5.1.b IR de mezclas poliestireno-N-fenilmaleimida y de copolímeros de estireno-N-fenilmaleimida obtenidos por extrusión reactiva**

En base a esto se puede afirmar que se tiene una modificación a nivel químico y que la técnica de infrarrojo es una técnica confiable para identificar los cambios que surgen al incorporar N-fenilmaleimida en el poliestireno por extrusión reactiva.

---

### 5.1.1 Construcción de la curva patrón

En la gráfica 5.1.b se pueden ver los espectros de las mezclas de poliestireno-N-fenilmaleimida. Estas mezclas se utilizaron para construir la grafica de la curva patrón, relacionando las bandas 1710 y 1490  $\text{cm}^{-1}$  junto con su correspondiente porcentaje en peso, además se obtuvo la ecuación 4.1.1. por medio de la cual se puede saber el porcentaje en peso de N-fenilmaleimida incorporado en las muestras fabricadas por medio de extrusión reactiva.

El problema que se presentó en la construcción de la curva patrón fue, en primera instancia, la selección de bandas características, ya que si bien el monómero de N-fenilmaleimida posee señales que no se encuentran el poliestireno, todas las absorciones que arroja el poliestireno aparecen en los espectros de N-fenilmaleimida, así que la curva es sólo válida en los intervalos que caen dentro o en las cercanías de la curva patrón.

La relación de bandas características se utilizó para no caer en el error de la línea base (la señal de acuerdo al manejo de equipo puede aparecer más arriba o más abajo). La banda que se seleccionó fue la del anillo aromático que se encuentra en 1490  $\text{cm}^{-1}$ , que tal y como se puede apreciar en la gráfica 5.1.b presenta desplazamiento con la incorporación de N-fenilmaleimida, pero este no se compara con el que presenta la señal de 1710  $\text{cm}^{-1}$ . Esta relación se puede medir aun con las pequeñas cantidades empleadas en las formulaciones, además las bandas seleccionadas no presentan desplazamientos hacia los lados y son bien definidas presentes en todas las muestras obtenidas.

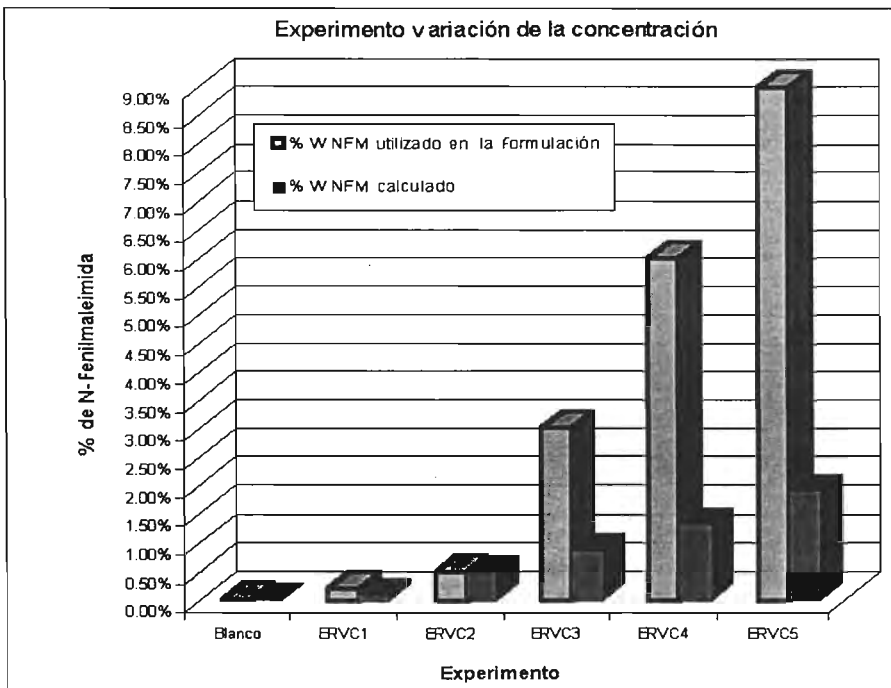
La curva patrón fue construida por medio de mezclas en vez de utilizar copolímeros, esto sólo es válido si los grupos característicos seleccionados siguen apareciendo aun después de llevarse a cabo la copolimerización, lo cual sucede en este caso.

Después de lo anterior y al aplicar ecuación se puede afirmar que la curva patrón sí puede predecir la incorporación de N-fenilmaleimida en las muestras, siempre que se modifiquen químicamente los grupos funcionales propuestos.

---

### 5.1.2 Variación de la concentración del monómero de N-fenilmaleimida

En la gráfica 5.1.2. se encuentran los porcentajes en peso de N-fenilmaleimida antes (% NFM utilizado en la formulación) y después de ser procesados(% W NFM calculado). Se puede apreciar que conforme aumenta el contenido en la formulación de N-fenilmaleimida la incorporación de N-fenilmaleimida en las muestras obtenidas es mayor.



**Gráfica 5.1.2 Comparativo de los porcentajes de N-fenilmaleimida utilizados en la formulación y el porcentaje incorporado en las muestras del experimento variación de la concentración**

La incorporación del monómero de N-fenilmaleimida no sucede de manera constante, ya que, si bien se puede apreciar un aumento en la incorporación de N-fenilmaleimida en las muestras obtenidas, se pierde más monómero conforme se aumenta la cantidad de N-fenilmaleimida en la formulación; a continuación se lleva a cabo un análisis de cuáles podrían ser las causas de esto.

La relación monómero (NFM)/ monómero (S) utilizada en la formulación se trató de tal forma que se mantuviera constante, ya que el monómero de N-fenilmaleimida se disuelve en el estireno; al llevar a cabo la mezcla reactiva quedaba menos viscosa conforme aumentaba el contenido de N-fenilmaleimida, y al procesarla se evaporaba mucho de esta, el vapor era una combinación de estireno-N-fenilmaleimida, ya que en pruebas anteriores al realizar estas mezclas y guardarlas en frascos, en las tapas se formaban cristales de N-fenilmaleimida, por lo que al haber mayor cantidad de estireno la cantidad del monómero arrastrada por el vapor también aumenta.

En esta serie de experimentos se mantienen constantes los otros factores que intervienen en la incorporación del monómero de N-fenilmaleimida, estos factores son la velocidad de extrusión, la concentración relativa de iniciador y la temperatura.

La velocidad de extrusión afecta al tiempo de residencia y es posible que éste no fuera suficiente para que todo el monómero se incorporara.

El iniciador genera los sitios activos para que se inicie la polimerización, es posible que el iniciador se degrade de tal manera que los sitios activos se inactiven rápidamente, permitiendo la incorporación de sólo una parte del monómero.

Finalmente, la temperatura está relacionada con la cinética de reacción y por lo tanto con las reacciones de iniciación, propagación y terminación, además, como ya se mencionó antes, la mezcla presenta evaporación y ésta depende también de la temperatura.

Las muestras se purificaron y el monómero residual se eliminó, por lo que no aparece en los espectros, sin embargo si existiera una gran cantidad de monómero residual éste se vería a simple vista por la coloración amarillo canario característica del monómero de N-fenilmaleimida, por lo tanto se puede decir que la cantidad de monómero residual contenida en las muestras obtenidas fue mínima.

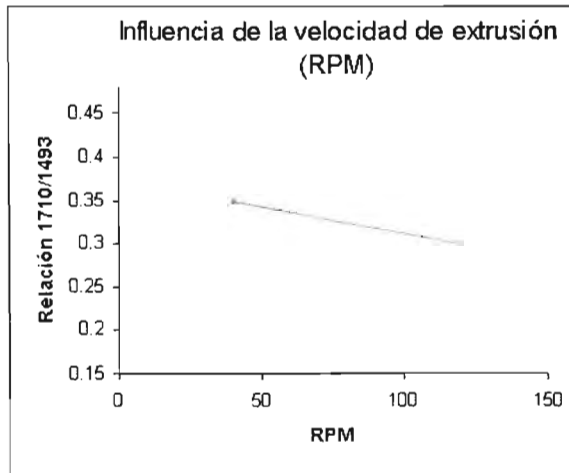
De todas las causas mencionadas anteriormente la que predomina es la pérdida de monómero por arrastre de vapor; mientras que la influencia e interacción de las

---

diferentes variables que intervienen en la incorporación de N-fenilmaleimida se pueden ver por medio el diseño de experimentos Taguchi.

### 5.1.3 Diseño de experimentos

En las siguientes gráficas se muestra la influencia de cada una de las variables, por separado; en este caso lo que interesa es la máxima absorción de la relación de bandas características ya que esto indica una mayor incorporación de N-fenilmaleimida. La influencia de estos parámetros se examino por medio de un análisis de promedios, el cual se utilizó para plantear el producto mejorado. A continuación se presentan algunas propuestas para la interpretación de estos resultados:

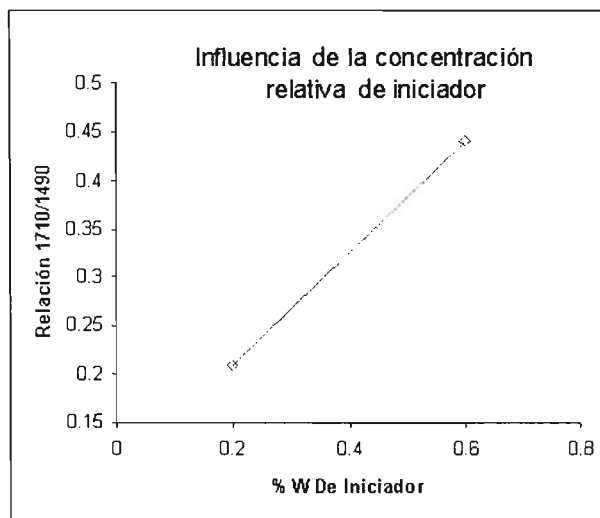


*Gráfica 5.1.3.a Influencia de la velocidad de extrusión con respecto a la relación de picos característico.*

En la gráfica 5.1.3.a se puede apreciar que a niveles bajos de velocidad de extrusión la relación de picos aumenta ligeramente (11.6 % mas con respecto al otro), es decir, es mejor tener un mayor tiempo de residencia en el extrusor para aumentar la incorporación de N-fenilmaleimida. Este factor interactúa con los otros factores, sólo que con la concentración relativa de estireno la interacción es casi nula.

Por otro lado, el análisis de varianza indica que este factor influye en la incorporación de N-fenilmaleimida sólo en un 2.46 %, por lo que daría lo mismo trabajar a niveles bajos o altos de RPM, según los intervalos propuestos. Sin embargo, este factor sí es importante en el proceso, ya que si se aumenta el tiempo de residencia más del propuesto las muestras se queman en el extrusor.

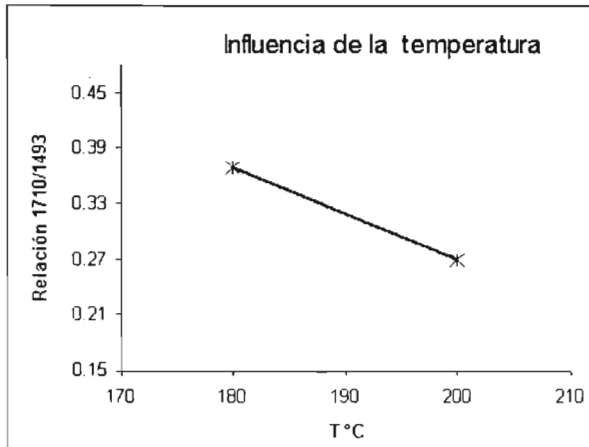
Así que, en base a todo lo anterior, se decidió trabajar a 50 RPM en la formulación del producto llamado mejorado



***Gráfica 5.1.3.b. Influencia de la concentración relativa de iniciador con respecto a la relación de picos característicos.***

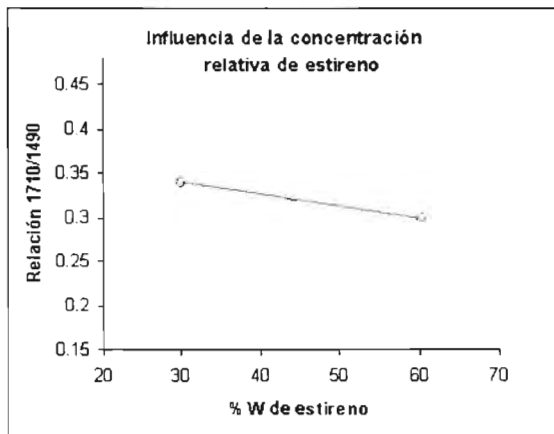
La gráfica 5.1.3.b muestra que existe una mayor incorporación (45.8 % mas con respecto al otro) de N-fenilmaleimida a altas concentraciones de iniciador. Con el incremento del contenido de iniciador se tienen más centros activos en los cuales se puede insertar el monómero de N-fenilmaleimida, este factor se encuentra limitado por la interacción entre la temperatura, el estireno y la velocidad de extrusión; del análisis de varianza se obtuvo que este factor influye en la incorporación de N-fenilmaleimida en un 56.32%, siendo este el mayor de todos.





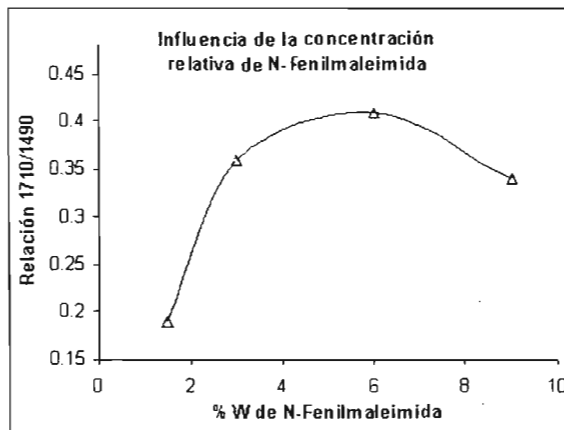
**Gráfica 5.1.3.c** Influencia de la temperatura con respecto a la absorción de la relación de picos característicos.

La gráfica 5.1.3.c. muestra que se tiene una mayor incorporación a baja temperatura (22.6 % mas con respecto al otro), una posible respuesta a esto podría ser la desactivación de centros activos al predominar reacciones de terminación, o la rápida descomposición del iniciador debida a la temperatura propuesta en este trabajo; la temperatura tiene influencia en todos los factores del diseño de experimentos y esta influencia es de un 10.34 % en la incorporación de N-fenilmaleimida.



**Gráfica 5.1.3.d** Influencia de la concentración relativa de estireno con respecto a la relación de picos característicos.

Se obtiene una mayor incorporación de N-fenilmaleimida a niveles bajos del monómero de estireno (10.5 % mas con respecto al otro), según la gráfica 5.1.3.d. Esto concuerda con lo ya se mencionó en párrafos anteriores, a mayor cantidad de estireno mas es la evaporación y se incrementa la perdida de monómero de N-fenilmaleimida por el arrastre del vapor. Este factor interactúa con todos los factores excepto con la velocidad de extrusión y la influencia en la incorporación de N-fenilmaleimida es de 1.97 %, es decir, de acuerdo al diseño de experimentos planteado es el que menos efecto tiene en la inserción de N-fenilmaleimida; sin embargo el monómero es necesario para que se lleve a cabo la reacción, ya que sin éste no se lleva a cabo la polimerización.



**Gráfica 5.1.3.e. Influencia de la concentración relativa de N-fenilmaleimida con respecto a la relación de picos característicos.**

Finalmente, en la gráfica 5.1.3.e se puede observar la influencia del contenido de N-fenilmaleimida a 4 niveles diferentes, dando como resultado una mejor incorporación al 6 % W de N-fenilmaleimida (46.9 % mas con respecto al mas pequeño). En esta gráfica se puede ver que conforme aumenta la cantidad de estireno disminuye la incorporación, esto es porque simultáneamente aumenta la cantidad de estireno y, como ya se mencionó, a mayor cantidad aumenta la evaporación y por lo tanto la pérdida de N-fenilmaleimida se incrementa.

La concentración relativa de la N-fenilmaleimida interactúa con el estireno, la velocidad de extrusión y la temperatura, y si se extrapola el factor iniciador también interactúan a bajas concentraciones, pero darían como resultado una baja incorporación de N-fenilmaleimida. Por último la influencia de la N-fenilmaleimida de en el sistema es de 28.91 %.

## 5.2 Temperatura de transición vítrea

En la figura 5.2 se pueden ver sobrepuestos los termogramas de DSC de la serie de experimentos variación de la concentración. Si se comparan los termogramas con el blanco de poliestireno se pueden observar diferencias aunque éstas sean mínimas; una de estas diferencias es la apertura de la transición la cual es mayor en los materiales procesados y la otra diferencia es la transición que aparece en la muestra ERVC 3.

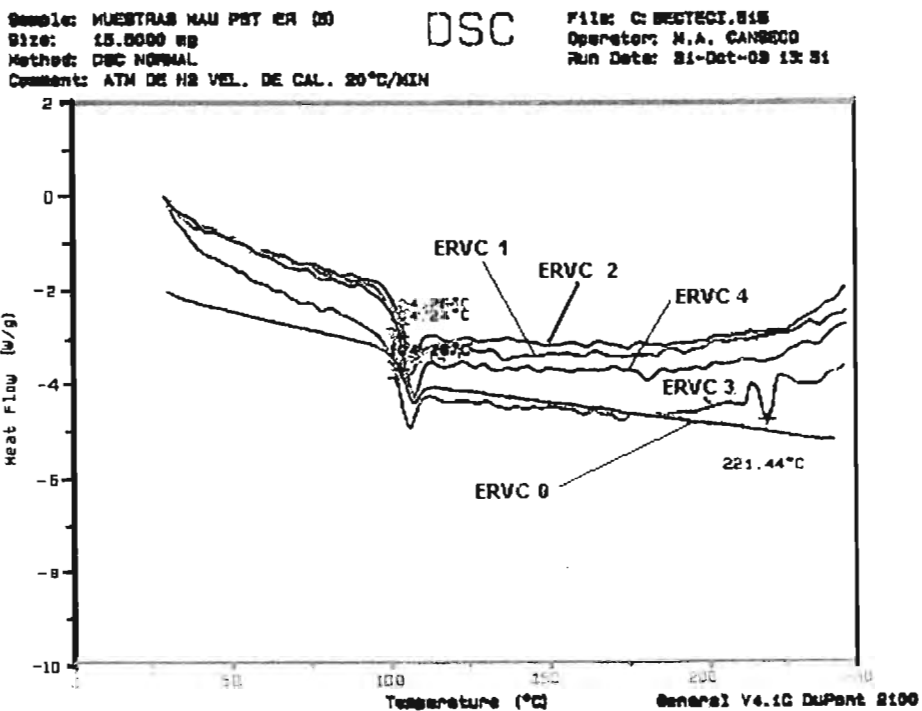


Figura 5.2. Termogramas por DSC de la serie de experimentos variación de la concentración relativa de N-fenilmaleimida.

Las transiciones vítreas que deberían aparecer bien definidas en el intervalo de 200 °C a 230 °C no aparecen y esto se debe a que las concentraciones de NFM es muy baja para ser detectada por el método de calorimetría diferencial de barrido; de parte se puede concluir que la Tg característica de estos materiales (en la figura es las líneas ERVC 1, 2, 3 y 4) es más ancha que la del poliestireno (en la figura es la corrida ERVC 0) y se presenta (al igual que el poliestireno) en el intervalo de 102.56°C a 104.36°C).

### 5.3 Temperatura de descomposición

La figura 5.3 muestra los termogramas sobrepuestos de TGA. Las fluctuaciones en las temperaturas de descomposición no son significativas, por lo tanto, la degradación de estos materiales no varía con la incorporación de la N-fenilmaleimida.

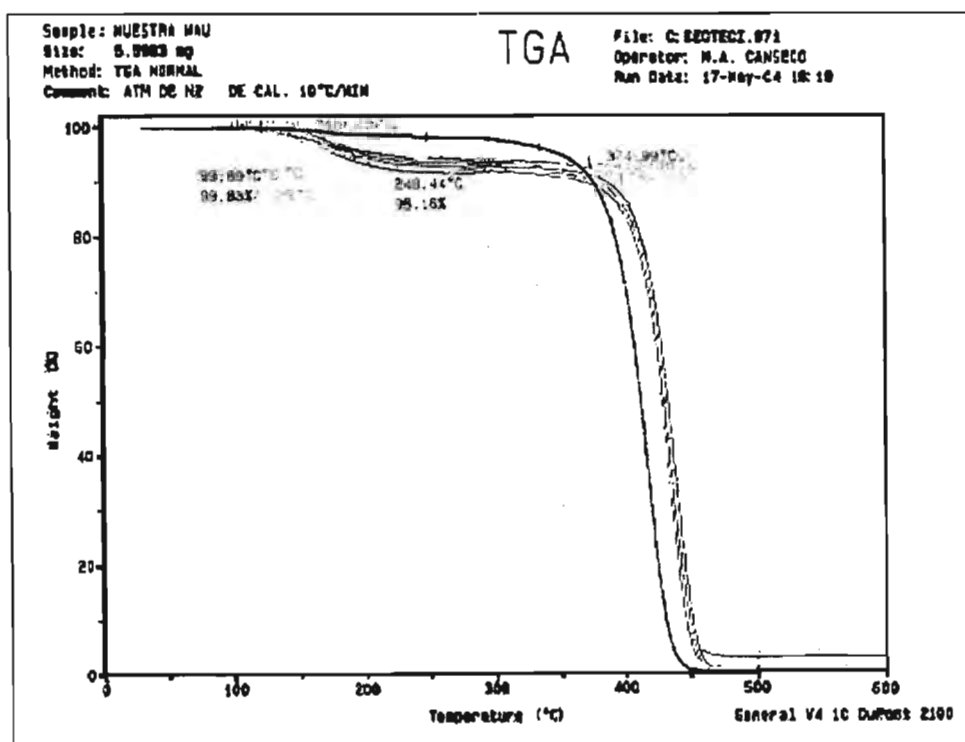


Figura 5.3. Termogramas por TGA de algunos experimentos.

### 5.4 Producto mejorado.

En base a los resultados del diseño de experimentos Taguchi se obtuvieron las mejores condiciones de incorporación de N-fenilmaleimida; de acuerdo a los niveles empleados el producto obtenido se considera mejorado; este producto presento una incorporación de N-fenilmaleimida alta con respecto a los experimentos anteriores; los resultados son muy parecidos al experimento ERDE 85, el cual fue el experimento que presentó mayor incorporación de N-fenilmaleimida.

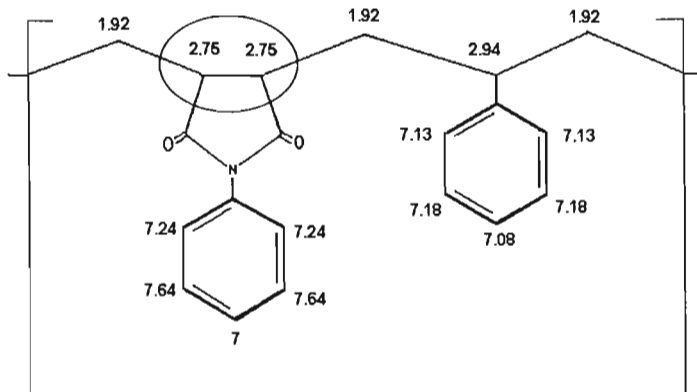
Clave del Experimento	Concentración relativa de N-fenilmaleimida % W	Concentración relativa de iniciador % W	Temperatura °C	Velocidad de extrusión RPM	Concentración relativa de estireno % W
OPT	+	+	-	-	-

*Tabla 5.4 Producto mejorado, niveles obtenidos en base al diseño de experimentos*

Para este experimento se obtuvo el espectro de resonancia magnética nuclear y análisis elemental

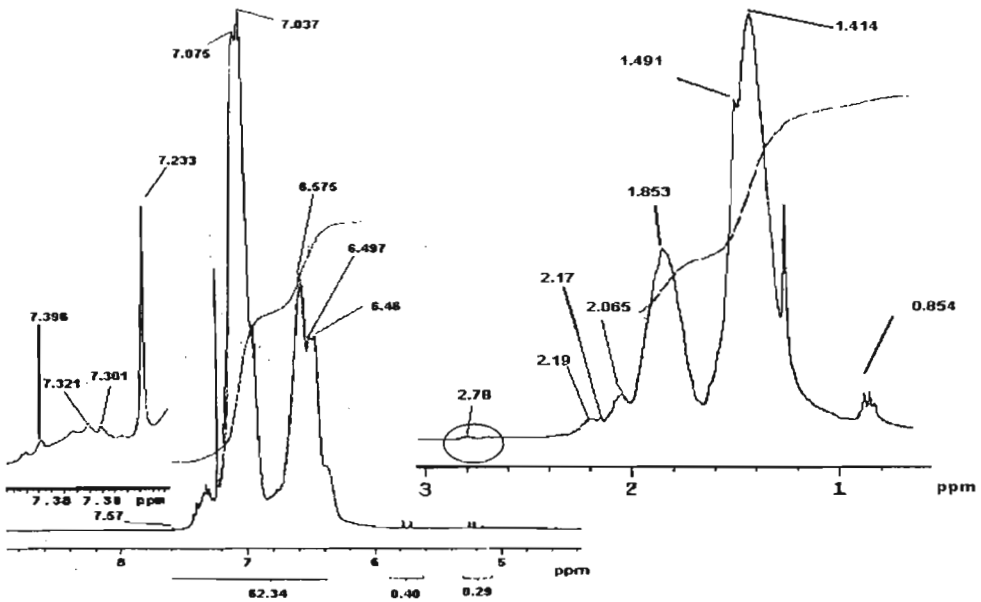
#### 5.4.1 Resonancia magnética nuclear

Se llevaron a cabo las RMN de hidrógeno y de carbono para las muestras llamadas mejoradas.



*Figura 5.4.1.a Identificación de los protones esperados en RMN <sup>1</sup>H*

En la figura 5.4.1.a se señalan los hidrógenos y las regiones que se esperaban encontrar en la muestra, mientras que el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtenido aparece en la figura 5.4.1.b. En este caso, las bandas características para la N-fenilmaleimida y para el estireno son muy parecidas, sin embargo se puede ver (encerrada en un círculo) de manera muy tenue, una de las regiones características de la N-fenilmaleimida.



**Figura 5.4.1.b. Bandas localizadas en la muestra llamada mejorada por RMN  $^1\text{H}$**

La figura 5.4.1.c. muestra los carbonos y las regiones en las que se esperaban encontrar, mientras que la figura 5.4.1.d. muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtenido.

En este caso, en teoría, debería aparecer una señal característica a 174, 175 ppm correspondientes al carbonilo, pero ésta no aparece, sin embargo sí aparece una señal a 39.9 ppm (encerrados en cuadrados), la que se halla en la misma región encontrada por RMN de  $^1\text{H}$ ; esta señal se encuentra con mucho más intensidad, pero esto probablemente sea debido a la contribución de otras señales (36.7 ppm y 32ppm) correspondientes a la cadena polimérica.

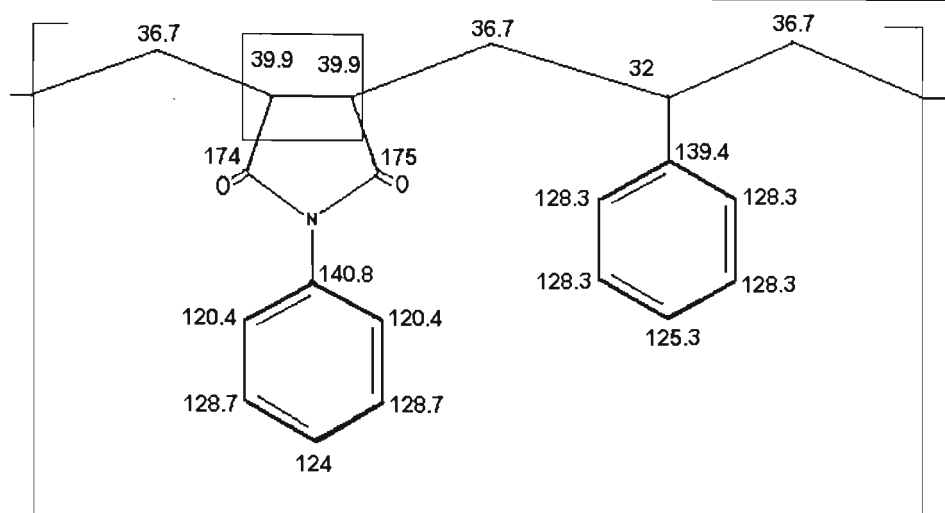


Figura 5.4.1.c Carbonos esperados en RMN de  $^{13}\text{C}$

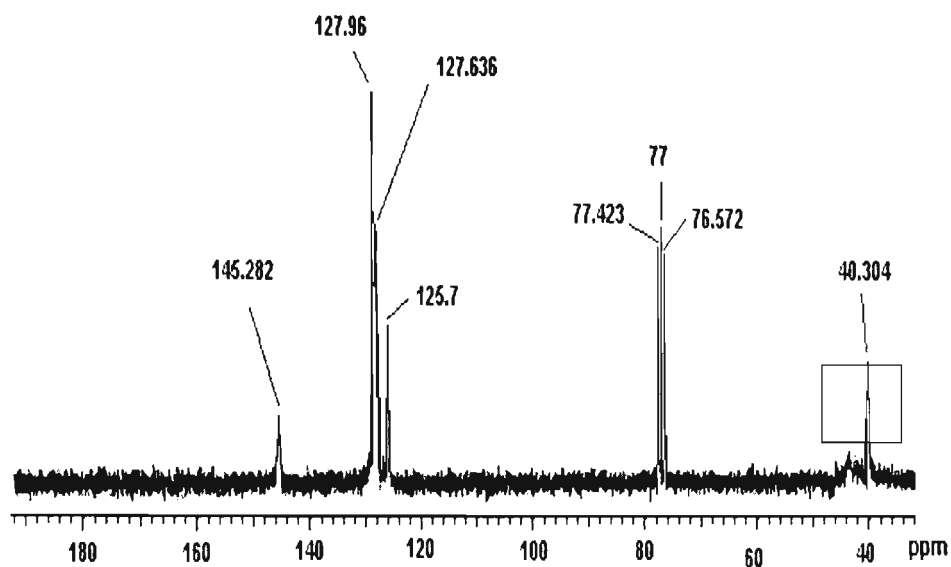


Figura 5.4.1.d. Espectro de la muestra mejorada OPT2 obtenido por RMN de  $^{13}\text{C}$ .

La razón por la cual las señales no se pueden apreciar con claridad o simplemente no aparecen (175 ppm), es debida al muy bajo contenido de N-fenilmaleimida incorporado

en la muestra; ya que para que las bandas se pudieran apreciar con claridad es necesario por lo menos una incorporación del 5% y los resultados indican (según el análisis de IR) una incorporación máxima del 1.5 %, también hay que tomar en cuenta el traslapeo con las señales del poliestireno.

#### **5.4.2 Análisis elemental**

Los resultados del análisis elemental indican que existe la presencia de nitrógeno, que es característico del monómero de N-fenilmaleimida, pero según esto se tendría una incorporación de N-fenilmaleimida mucho mayor que la utilizada en la formulación, así que en este caso la técnica de análisis elemental sólo sirvió para detectar la presencia de N-fenilmaleimida en las muestras, sin poder saber la cantidad real incorporada. Esto se debe a que se sobrepasa los límites del alcance de la técnica (es difícil detectar con precisión muy bajas concentraciones de nitrógeno y el error del equipo es de +/- 1) además el equipo en el que se analizaron las muestras presenta absorción de nitrógeno atmosférico.



## CAPÍTULO 6. Conclusiones y Recomendaciones

### 6.1 Conclusiones

Se llevó a cabo la modificación del poliestireno por medio de extrusión reactiva a partir de una mezcla reactiva de estireno-poliestireno-N-fenilmaleimida; sin el estireno no es posible incorporar la N-fenilmaleimida en el poliestireno. Durante el proceso de extrusión el estireno se evapora en su mayoría y provoca la pérdida de monómero de N-fenilmaleimida, lo cual impide una mayor incorporación de N-fenilmaleimida.

El análisis Taguchi permitió establecer las variables del proceso que afectan principalmente a la incorporación de N-fenilmaleimida y las interacciones entre los diferentes factores así como la influencia de cada una de estos. La variable que mayor efecto presentó fue la concentración relativa de iniciador (56.32 %), esto también limita la incorporación de N-fenilmaleimida, ya que el iniciador se descompone fácilmente a altas temperaturas. Por otro lado el análisis Taguchi mostró la pauta para obtener una formulación para un producto que presente la mejor incorporación de N-fenilmaleimida bajo las condiciones planteadas; esto comprueba la validez en el planteamiento de nuevas formulaciones a partir de este tipo de análisis.

Por medio de infrarrojo se identificaron las bandas características del monómero de N-fenilmaleimida. Estas bandas aparecen aun después de ser purificadas y al comparar espectros de mezclas físicas con las muestras obtenidas por extrusión reactiva existen diferencias perfectamente identificables, mientras que, al comparar los espectros de muestras obtenidas con espectros de copolímeros obtenidos por emulsión, las diferencias existentes sólo se reflejan en el crecimiento o corrimiento de las bandas características; también por medio de esta técnica se obtuvo el grado de incorporación de N-fenilmaleimida en las muestras ya que se estableció una curva patrón.

Por medio de la técnica de DSC se puede ver un corrimiento en lo ancho de la transición vítrea (esto corresponde al flujo de energía ) que si bien es muy pequeño es mayor que la del poliestireno. La Tg de todas las muestras examinadas corresponden a la del poliestireno; por otro lado la temperatura de descomposición no varía de manera

significativa. De esta forma se puede afirmar que los materiales obtenidos por esta técnica conservan sus propiedades térmicas.

Los resultados obtenidos por medio de resonancia magnética nuclear son insuficientes para poder detectar el grado de incorporación de N-fenilmaleimida, la razón por la cual esta técnica no funciona es por el bajo contenido de N-fenilmaleimida incorporado en las muestras, pero las débiles señales corroboran de cierta forma los resultados obtenidos por infrarrojo, ya que para que funcione la técnica de RMN es necesario por lo menos, un contenido de 5 % y los resultados arrojados por IR indican una máxima incorporación de 1.5 %. Por último, por medio de análisis elemental se puede detectar la presencia de nitrógeno y por consecuencia de la presencia de N-fenilmaleimida en las muestras.

## **6.2 Recomendaciones**

La pérdida de estireno y N-fenilmaleimida por evaporación en este trabajo fue inevitable ya que se trabajó bajo extracción de aire y evitar la contaminación del área de trabajo; así que es recomendable acondicionar el equipo para la recuperación de éstos y así lograr una mayor inserción; la rápida descomposición del iniciador también limita la incorporación de N-fenilmaleimida, esto se podría corregir utilizando una serie de iniciadores los cuales se activaran y desactivaran a diferentes temperaturas.

Se intentaron fabricar probetas para pruebas de impacto y DMA fundiendo el material, y por evaporación de disolvente, pero existen dificultades técnicas, no controlables aún, para llevar a cabo estas pruebas; por lo que una de las recomendaciones es fabricar estas probetas para efectuar las pruebas mecánicas.

El material obtenido es un material quebradizo, pero no se posee información acerca del peso molecular y viscosidad; es conveniente obtener la distribución de pesos moleculares y la viscosidad; para tomar medidas tendientes en el proceso de obtención del copolímero, estos datos no se obtuvieron por falta de tiempo en la realización de este trabajo.

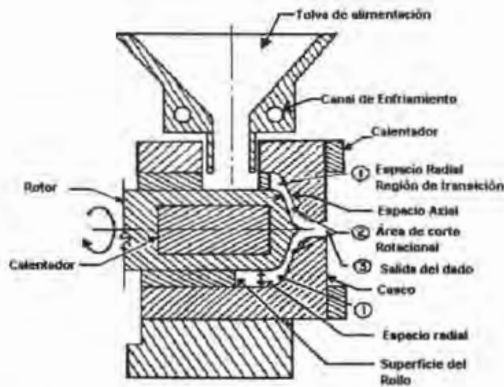
El monómero de N-fenilmaleimida es utilizado para la modificación de otros materiales, los cuales se mencionaron en el capítulo 2. Estos materiales también podrían modificarse por medio de extrusión reactiva.

## Capítulo 7. Apéndice y Bibliografía.

### 7.1 Apéndice

#### 7.1.1 Descripción del equipo de extrusión reactiva

Extrusor Maxwell CS-194AV. El equipo cuenta con 2 calentadores uno controla la temperatura del rotor y el otro la pared interna del extrusor (rollo); el espacio en el interior del extrusor es muy pequeño por lo que el material generalmente se procesa en un corto tiempo de residencia y esto evita la degradación del polímero.

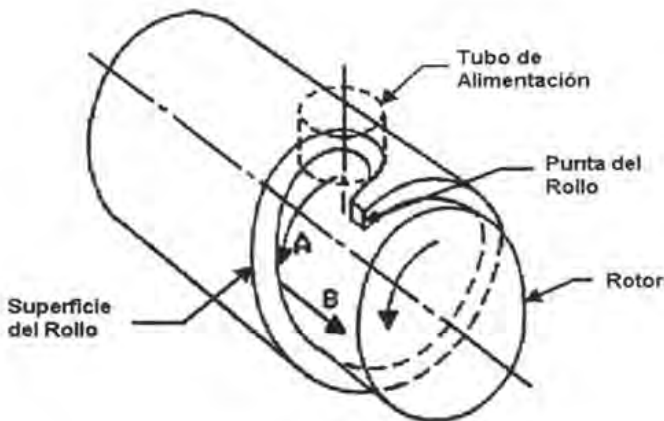


*Figura 7.1.1.a. Vista de la sección transversal del extrusor.*

El material es alimentado a través de una tolva con enfriamiento, este cae sobre la superficie de un rotor cilíndrico el cual se encuentra girando, el material es arrastrado contra la superficie inclinada de un rollo estacionario produciendo un empuje hacia el dado de salida.

Como el material se acumula en el espacio radial (región 1 figura 7.1.1.a.), éste se comprime por la convergencia de espacio entre la superficie del rollo y el casco. El material es fundido por el calor por conducción de la superficie del rotor y el casco, y por el trabajo mecánico de salida, resultante del giro del rotor con respecto al casco.

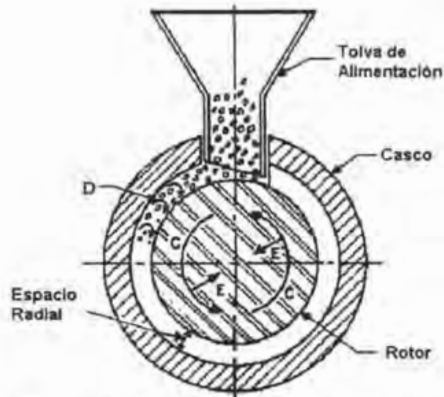
Cuando el material está lo suficientemente fundido penetra en la sección de espacio (región 2 figura 7.1.1.a), donde es cortado rotacionalmente entre el final del rotor y el interior del casco. En la adición para causar mezclado y homogenización esta rotación cortante induce un efecto centripeto de bombeo. Este bombeo transporta el material hasta la salida del extrusor (Región 3 figura 7.1.1.a ), donde sale completamente mezclado y fundido.



*Figura 7.1.1.b Representación isométrica del rotor y rollo sin el casco*

La figura 7.1.1.b muestra el rotor y el rollo sin el casco. Como el material alimentado cae del tubo de la tolva de alimentación, ésta es llevada por la superficie caliente del rotor y arrastrada circunferencialmente, como lo indica la flecha A .

Cuando el material entra en contacto con la superficie axial inclinada del rollo, éste recibe un componente de esfuerzo B hacia adelante del final del rotor. Esto está pasando a través alrededor superficie de rollo, mientras el espacio axial está siendo alimentado de material nuevo alrededor de toda la periferia . La punta del rollo se extiende más allá del tubo de alimentación para prevenir que el material fundido se regrese sobre el nuevo material alimentado.



*Figura 7.1.1 c. Vista de la sección axial del extrusor*

La Figura 7.1.1.c muestra la vista del corte de la sección axial, en esta se aprecia que el material que cae de la tolva de alimentación, es arrastrado dentro del espacio radial al girar el rotor en dirección de la flecha C, el material primero se convierte en una masa semifundida que gira como muestran las flechas D. esto no sólo mejora el mezclado, sino también mejora la transferencia de energía con el nuevo material alimentado que desde entonces están en íntimo contacto con el polímero ya fundido.

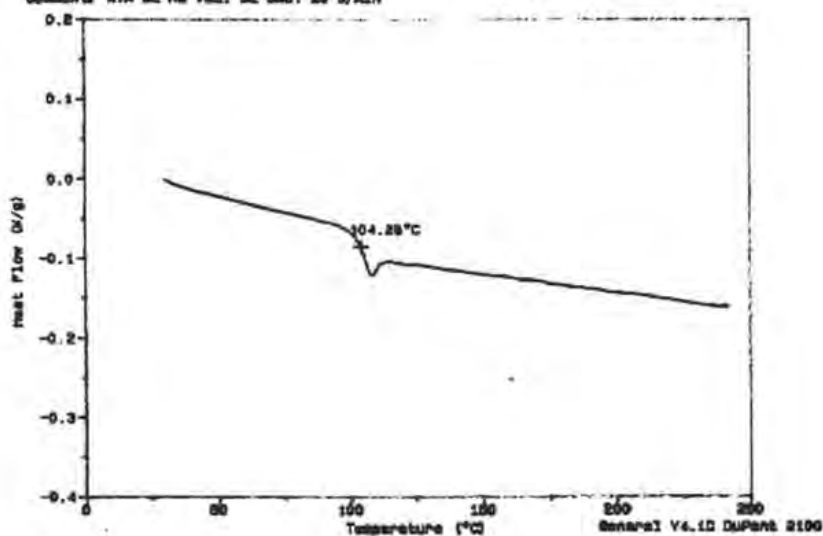
Conforme pasa el tiempo el material funde por completo y avanza por efecto del empuje del material semifundido por el espacio radial y es estrechado a través de áreas circulares en la dirección E fluyendo hacia la salida del extrusor.

7.1.2 Termogramas de DSC

Sample: MUESTRA MAU PRT CH (3)  
 Size: 15.0000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL. 20°C/MIN

DSC

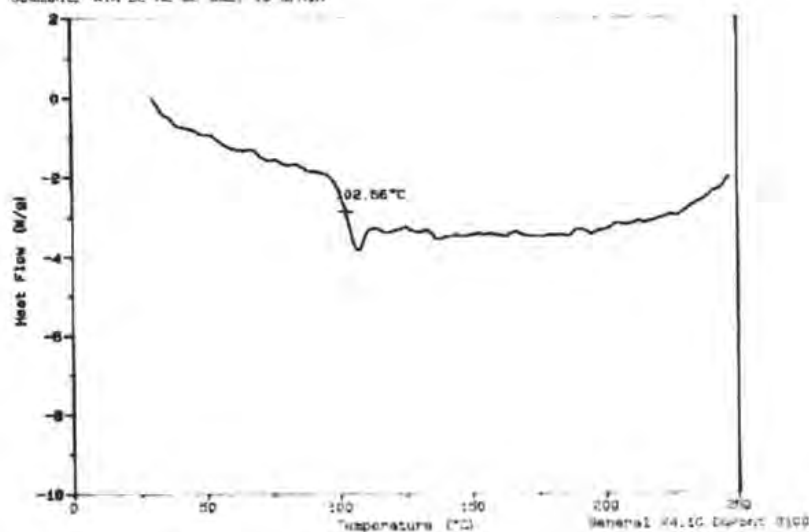
File: C:\DSCTEC1.918  
 Operator: M.A. CAMERO  
 Run Date: 21-Oct-03 13:31



Sample: MUESTRA MAU ENVC 1 NEG.  
 Size: 3.2000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

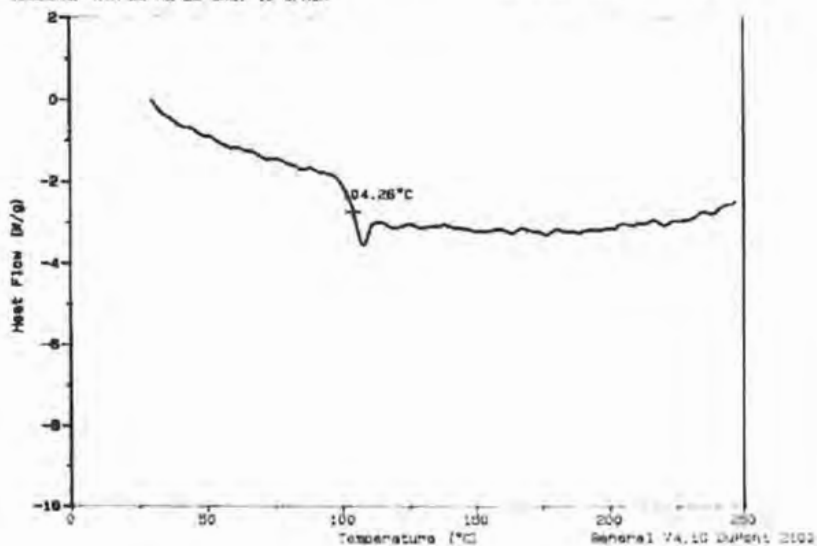
File: C:\DSCTEC1.902  
 Operator: M.A. CAMERO  
 Run Date: 23-Apr-04 12:30



Sample: MUESTRA MAU ERVC 2 REC.  
 Size: 3.1000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

File: C:\SECURITY\903  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 23-Apr-04 14:09



Sample: MUESTRA MAU ERVC 3 REC.  
 Size: 2.9000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

File: C:\SECURITY\904  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 23-Apr-04 14:49

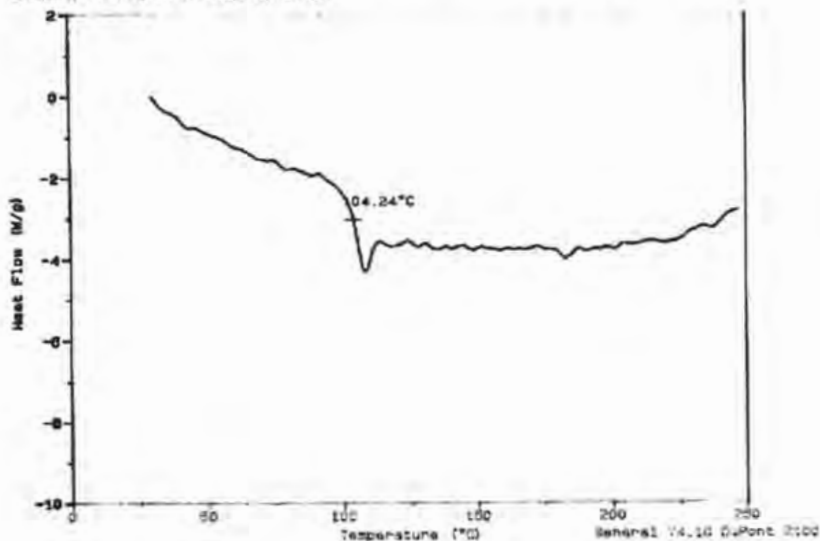




Sample: MUESTRA MAJ ERVO 4 REC.  
 Size: 3.0000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

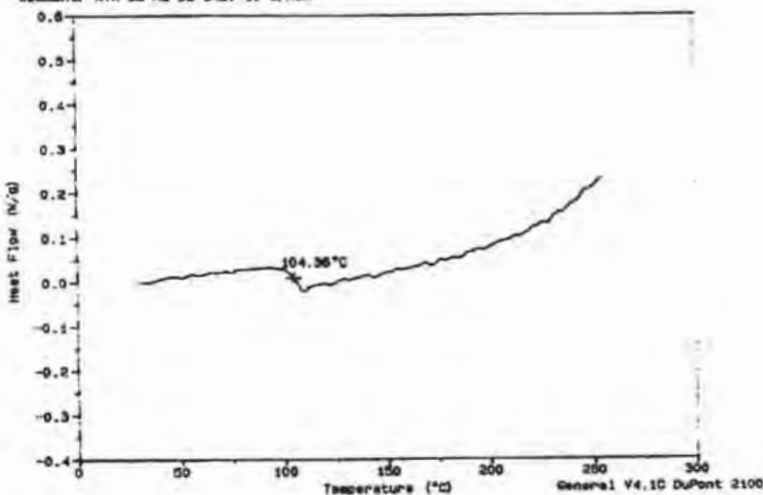
File: C:\SECTECI.905  
 Operator: M.A. CAMBEC  
 Run Date: 28-Apr-04 15:01



Sample: MUESTRA MAJ EROPT REC.  
 Size: 3.0000 mg  
 Method: DSC NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

DSC

File: C:\SECTECI.328  
 Operator: M.A. CAMBEC  
 Run Date: 26-Oct-04 13:11

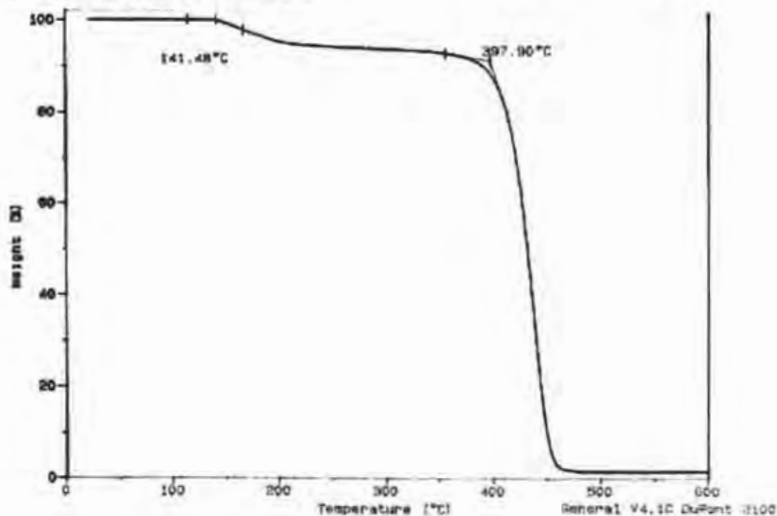


7.1.3 Termogramas de TGA

Sample: MUESTRA HAU ERVC 0  
 Size: 8.0330 mg  
 Method: TGA NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

TGA

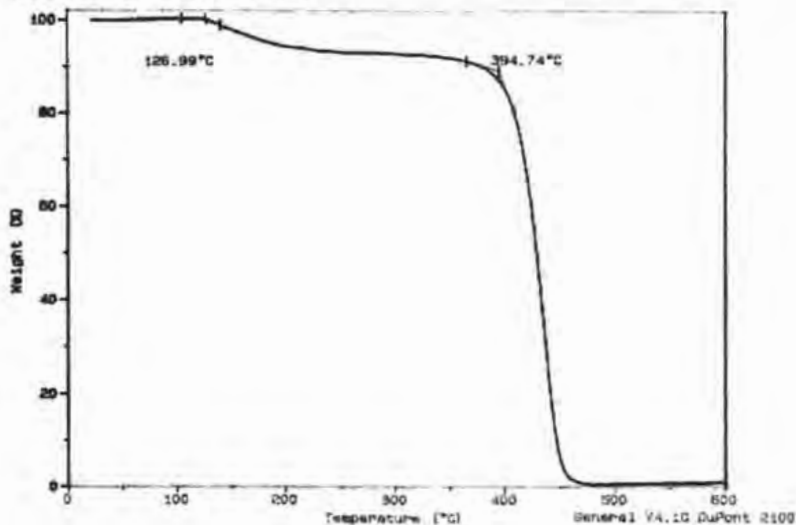
File: G:\SECTECI.081  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 21-Apr-04 14:35



Sample: MUESTRA HAU ERVC 1  
 Size: 4.4447 mg  
 Method: TGA NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

TGA

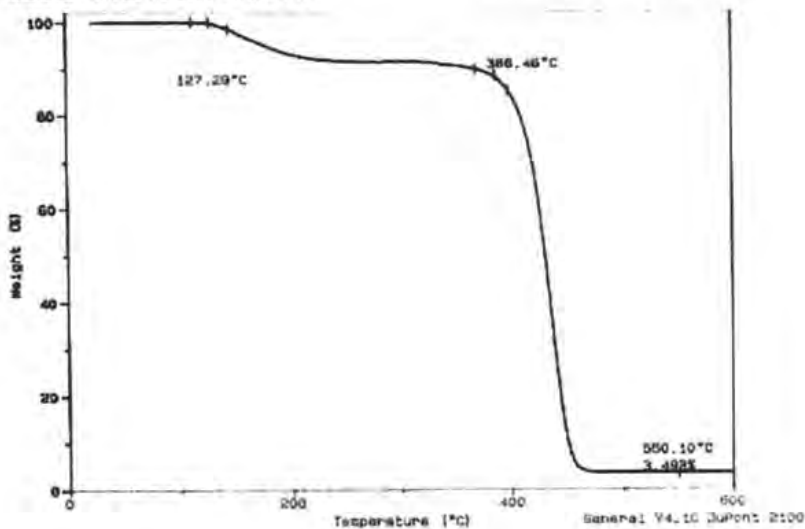
File: G:\SECTECI.084  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 21-Apr-04 16:47



Sample: MUESTRA MAU ERVC 2  
 Size: 6.0120 mg  
 Method: TGA NORMAL  
 Comment: ATM DE HQ DE GAL., 10°C/MIN

TGA

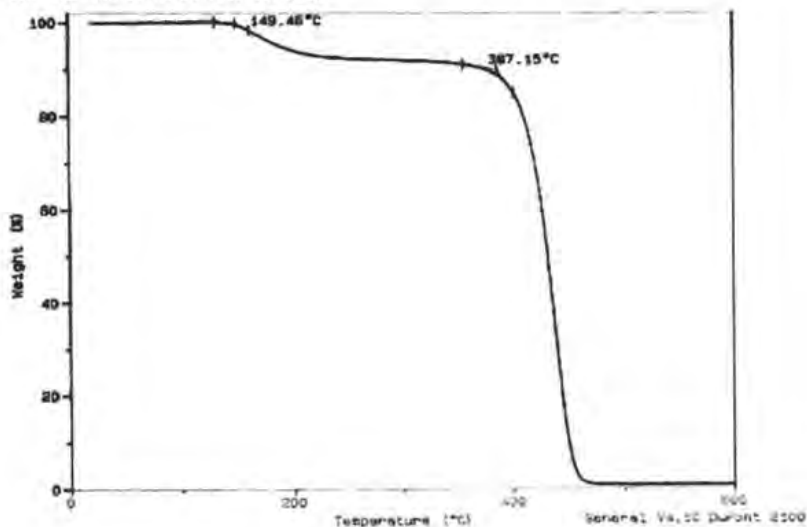
File: C:\ECTECL\887  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 21-Apr-04 18:38



Sample: MUESTRA MAU ERVC 3  
 Size: 6.4648 mg  
 Method: TGA NORMAL  
 Comment: ATM DE HQ DE CAL., 10°C/MIN

TGA

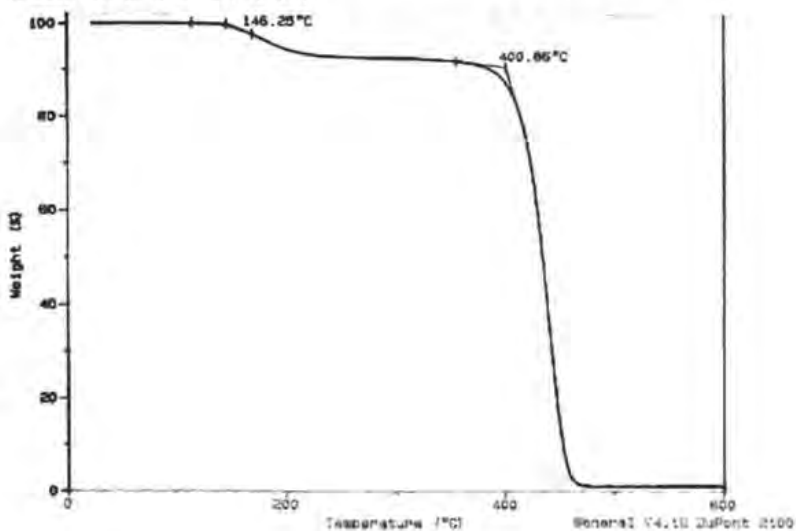
File: C:\ECTECL\891  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 22-Apr-04 09:23



Sample: MUESTRA MAU ERVO 4  
 Size: 10.0611 mg  
 Method: TGA NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

TGA

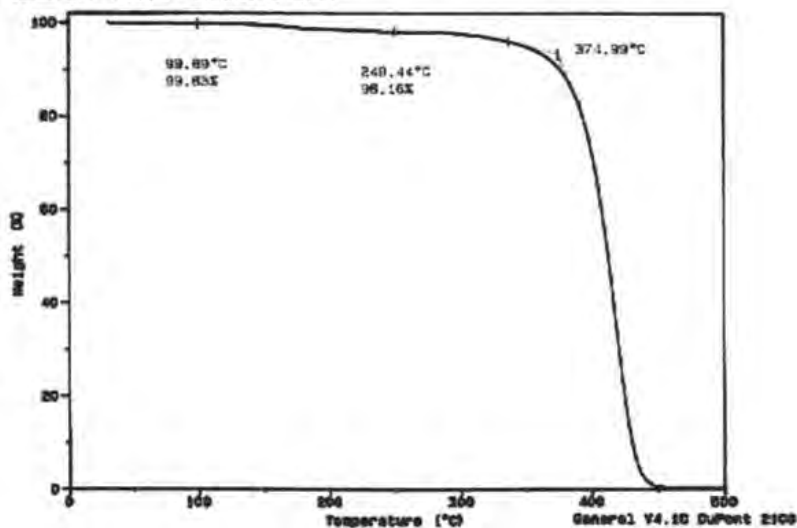
File: C:\RECYCLI.898  
 Operator: H.A. CAMBEO  
 Run Date: 22-Apr-04 12:36



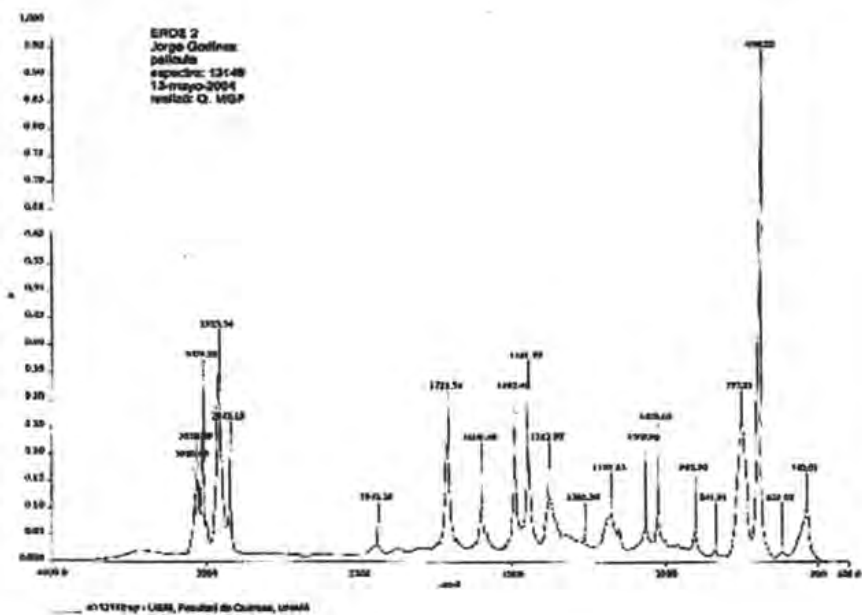
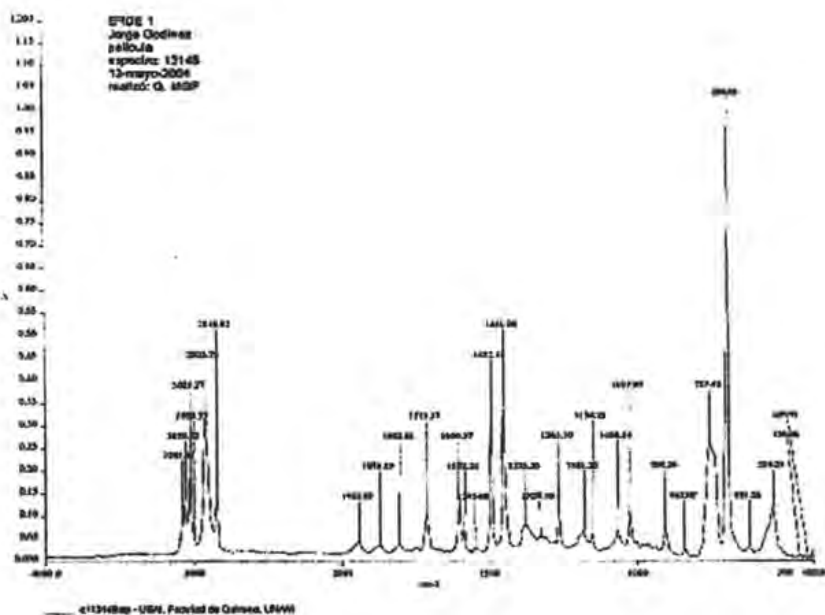
Sample: MUESTRA MAU ERVO 2  
 Size: 5.8883 mg  
 Method: TGA NORMAL  
 Comment: ATM DE N2 DE CAL. 10°C/MIN

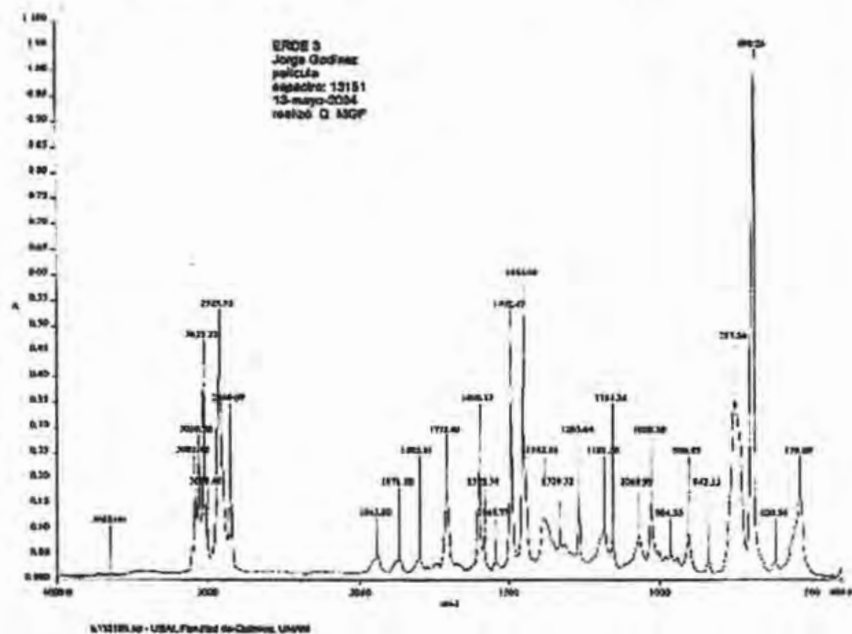
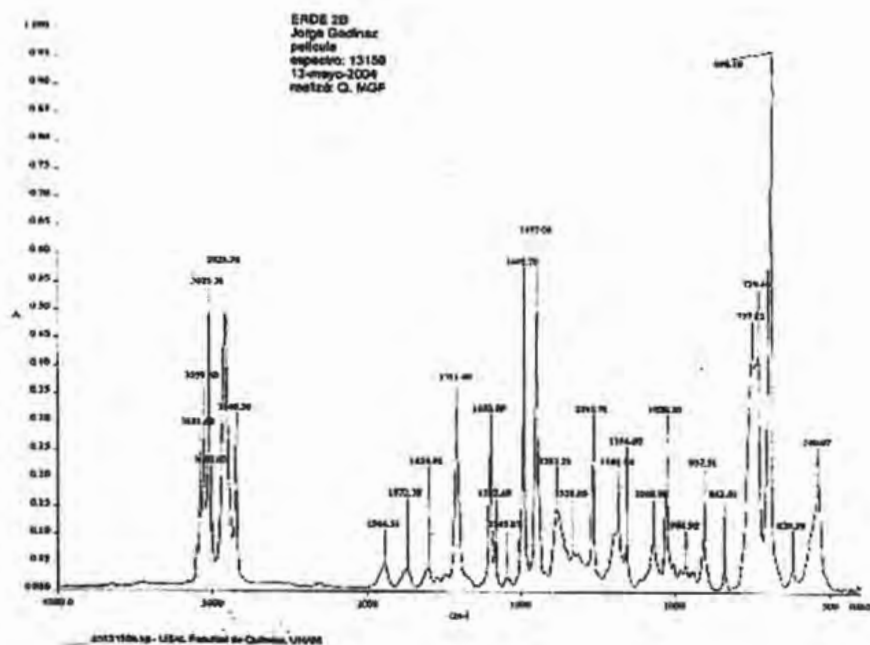
TGA

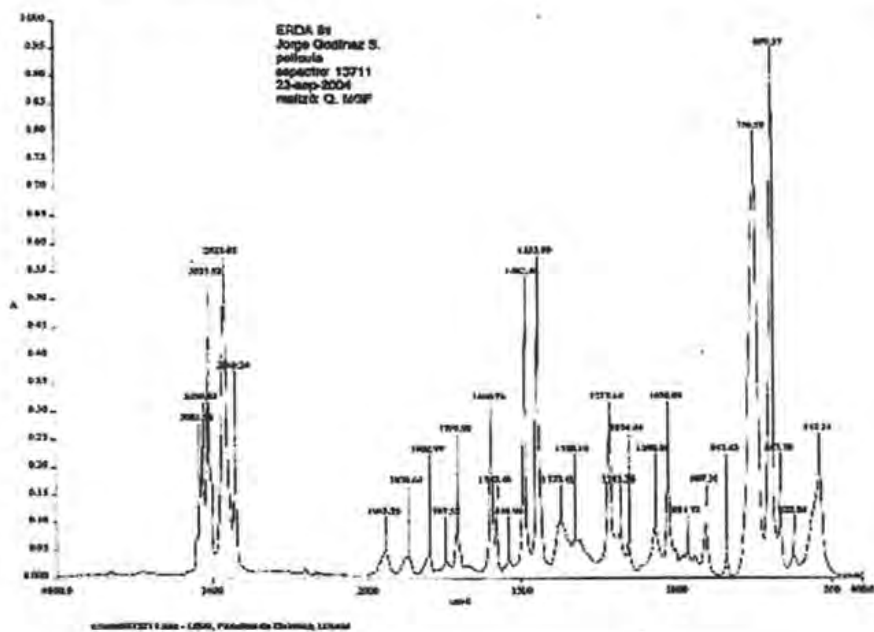
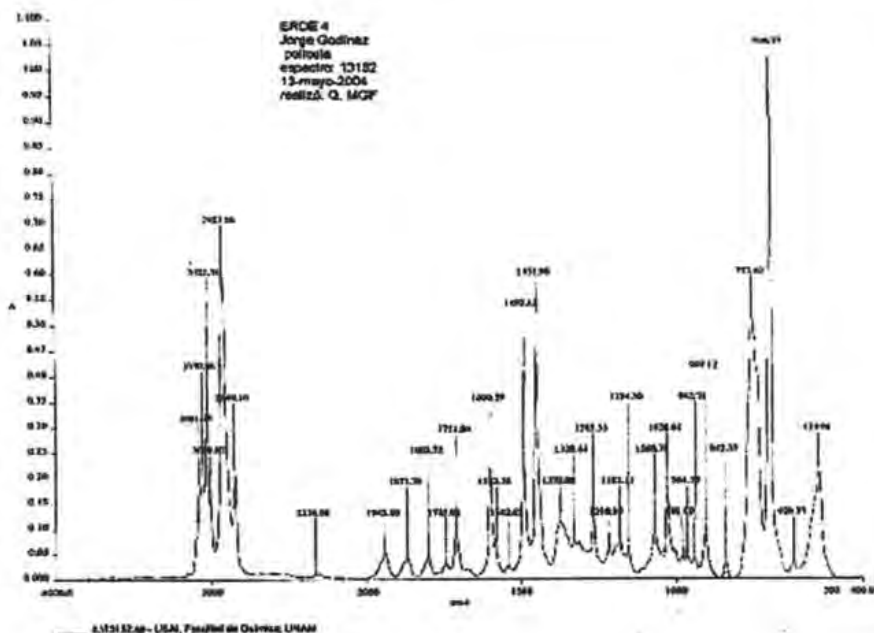
File: C:\RECYCLI.871  
 Operator: H.A. CAMBEO  
 Run Date: 17-May-04 18:18

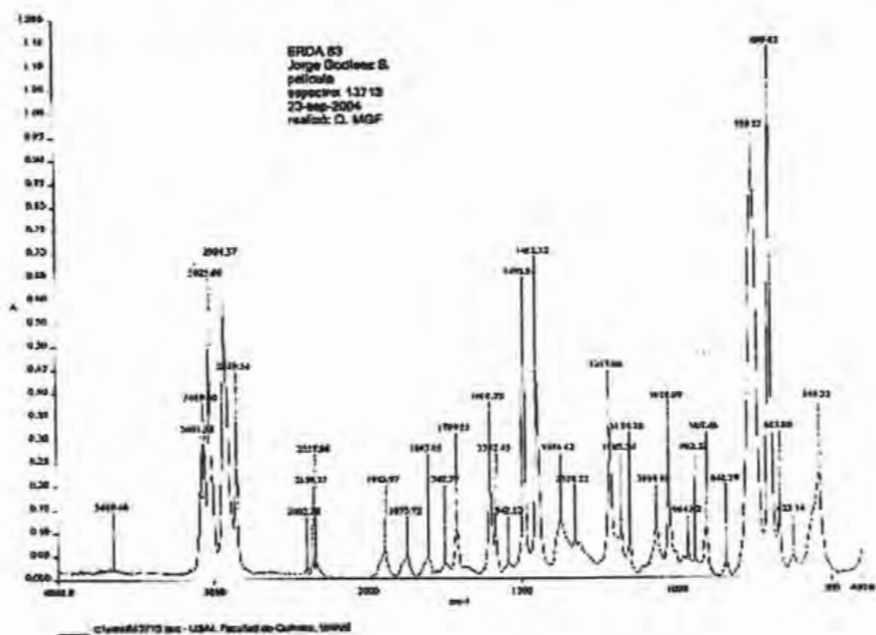
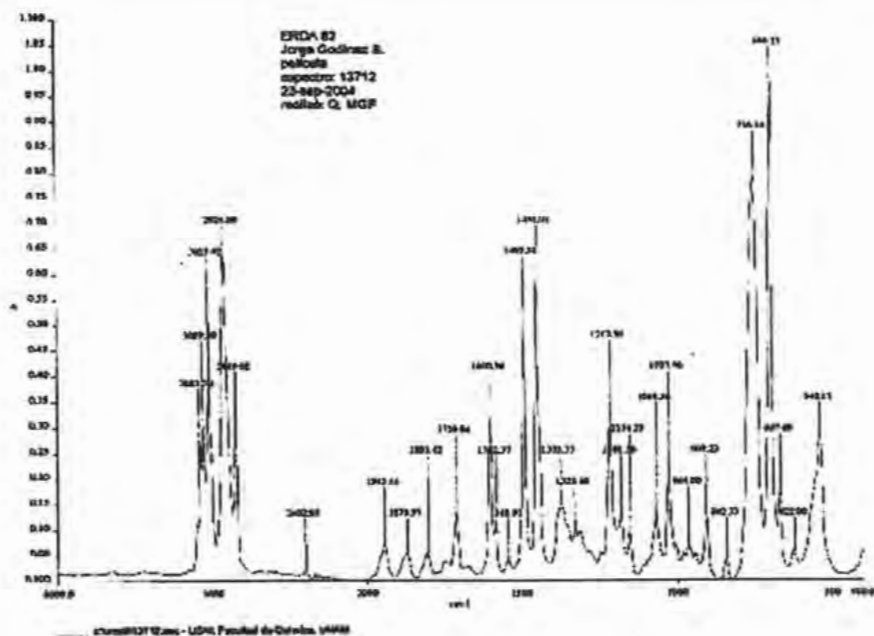


### 7.1.4 Espectros de infrarrojo

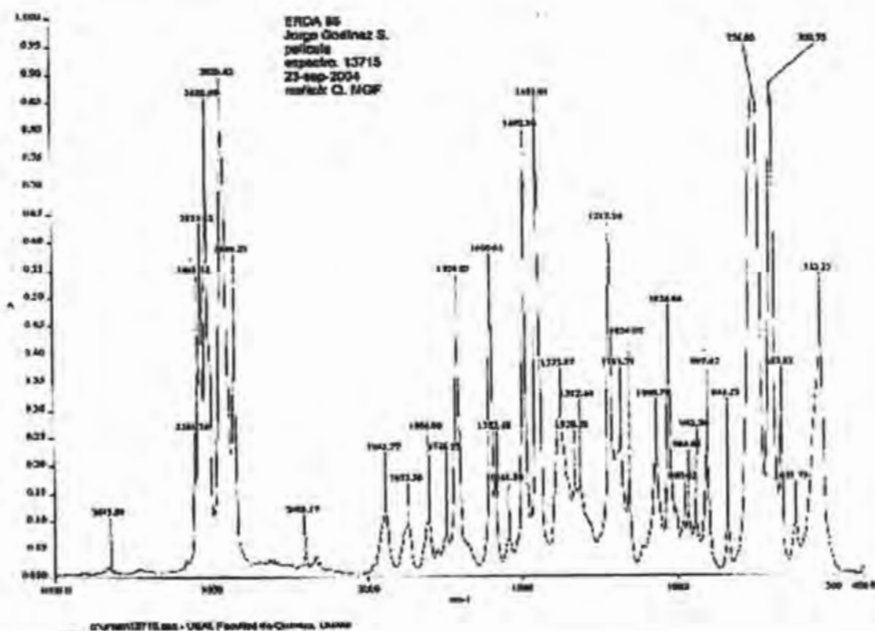
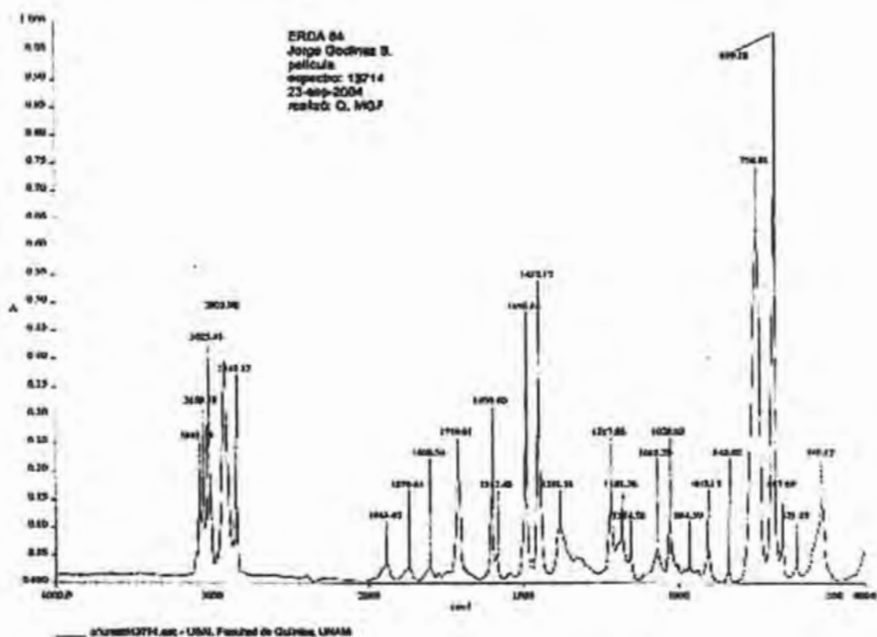


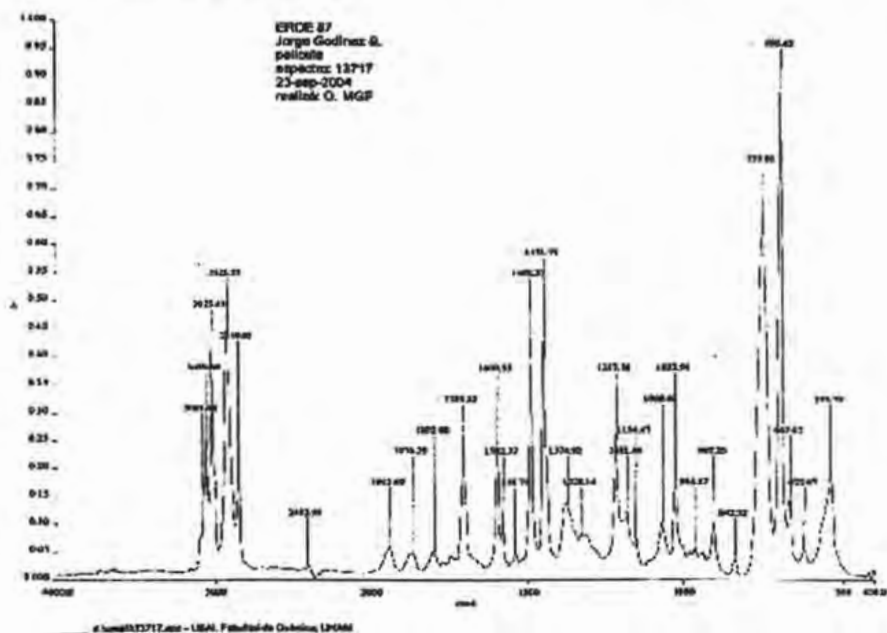
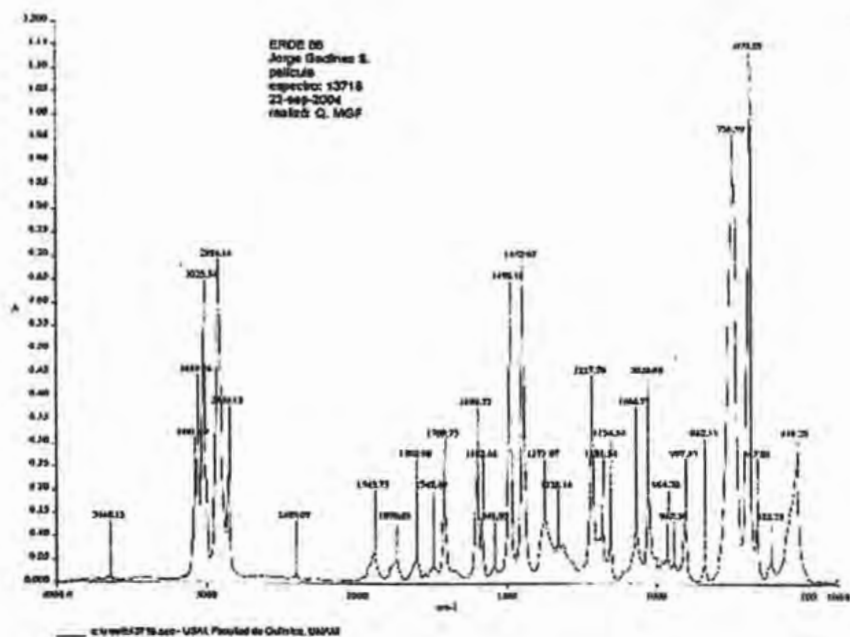


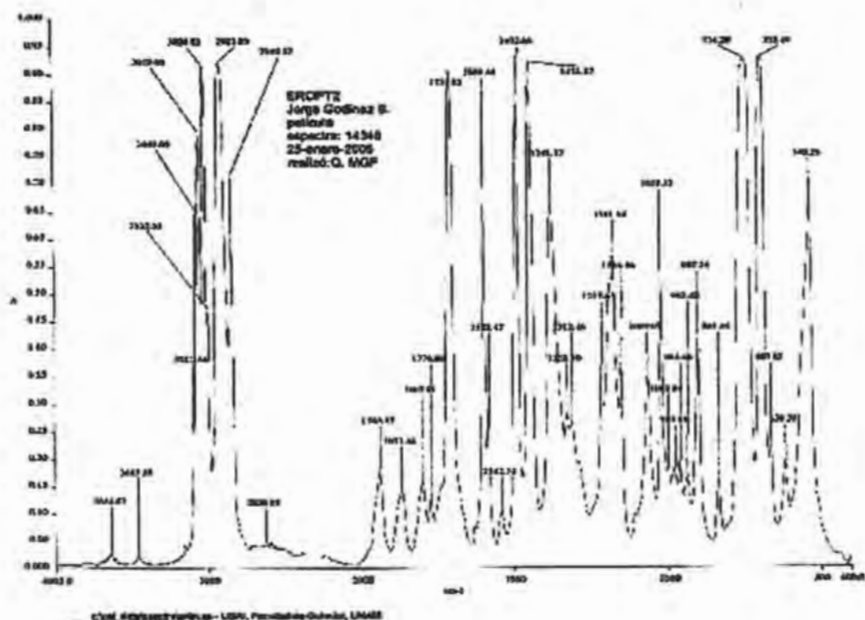
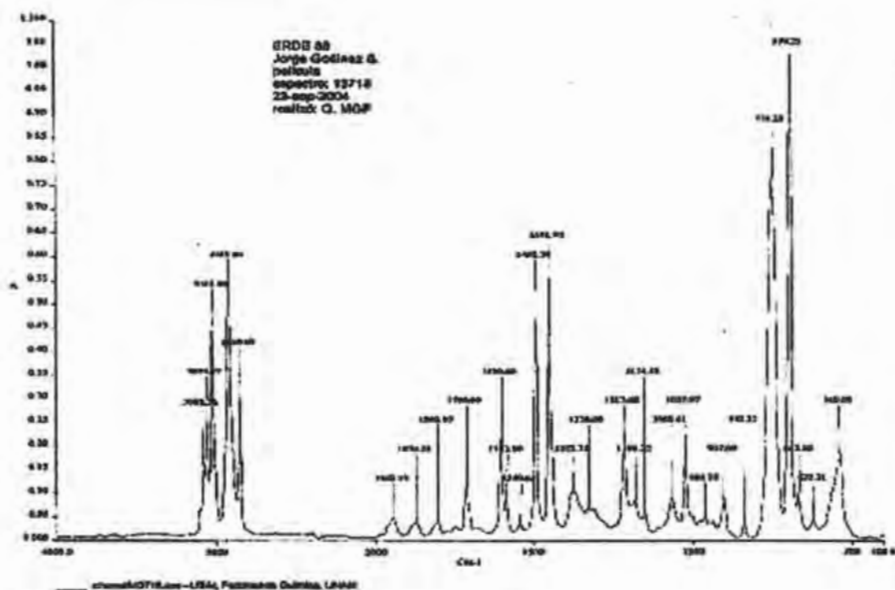




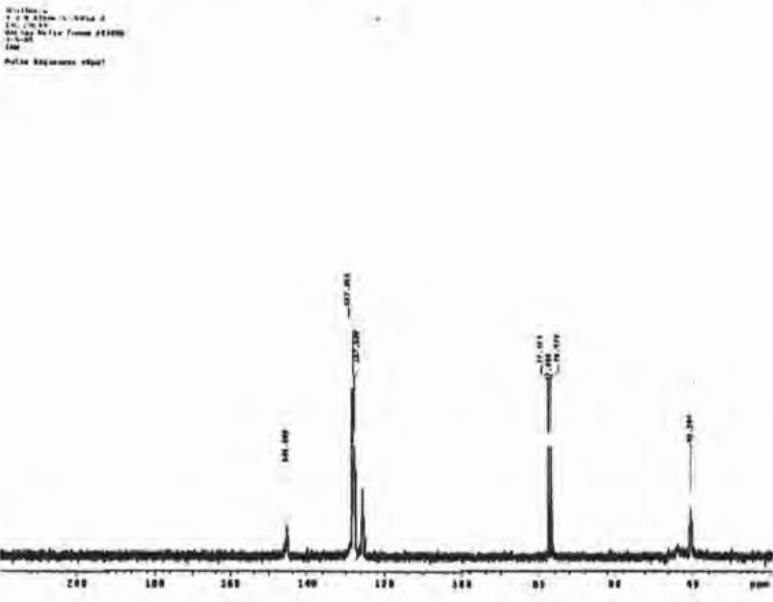
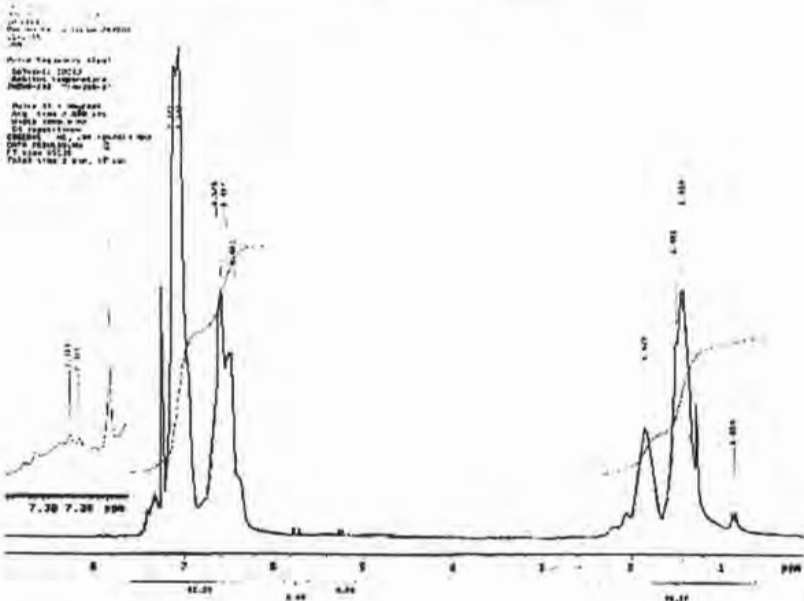








7.1.5. Espectros de resonancia magnética nuclear



---

---

## 7.2 Bibliografía

- 1.- Decheng Wan, Junlian Huang, "Transformation of copolymerization mechanism of N-phenyl maleimide and ethyl phenylacrylate in the mixture of dioxane and pyridine", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, Vol. 37 , Pag. 2755-2761
- 2.- Leo S. Reich, S. H. Patel, B. Khorramian, "Spreadsheets in copolymerization studies", *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, Vol. 66, 31, Pag. 891-900.
- 3.- Decheng Wan, Lianjun Shi, "Spontaneous alternating copolymerization of N-phenylmaleimide with ethyl  $\alpha$ -phenylacrylate", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, Vol. 36, Pag. 2927-2931.
- 4.- Rodriguez Ferdinand, "Principles of polymer systems", 3ra Ed, Ed. Hemisphere, New York, 1989.
- 5.- Tsutomu Oishi, Kazuki Sase, "Syntheses and thermostabilities of N-[4-(N'-substituted aminocarbonyl)phenyl]maleimide polymers", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, Vol. 36, Pag. 2001-2012.
- 6.- Miao Du, Zhi-Xue Weng, Study on "Suspension copolymerization rate of vinyl chloride / N-phenylmaleimide", *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, Vol. 73, Pag. 2649-2656.
- 7.- J. Lokaj, P. Holler, "Copolymerization and addition of styrene and N-phenylmaleimide in the presence of nitroxide". *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, Vol. 76, Pag. 1093-1099.
- 8.- Marino Xanthos, "Reactive extrusion principles and practice", Ed. Hanser, U.S.A., 1992.
- 9.- Takao Iijima, Takanori Maeda, "Toughening of cyanate ester resin by N-phenylmaleimide-styrene copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, Vol. 74, Pag. 2931-2939.

- 
- 10.- Takao Iijima, Wakichi Fukuda, "Modification of Acid Anhydride-cured Epoxy Resins By N-Phenyl- maleimide-Styrene Copolymers and N-Phenylmaleimide-Styrene- p-Hydroxystyrene Terpolymers", *Polymer International*, 1997, Tomo I, Vol. 42, Pag. 57-66.
  - 11.- William D.J., "Polymer Science and Engineering", Prentice Hall, USA., 1971, pag. 110-126.
  - 12.- Vargas Aguilar Rene O., "Simulación del proceso de extrusión reactiva para la producción de poliuretano no lineal " Tesis Maestria, UNAM, 2003.
  - 13.- Y. Yuan, A. Siegmann, "Emulsion copolymerization of N-phenylmaleimide with styrene", *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, Vol. 61, Pag. 1049-1054.
  - 14.- Takao Iijima, Tsutomu Nishina, "Effect of matrix compositions on modification of bismaleimide resin by N-phenylmaleimide-styrene copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, Tomo I, Vol. 60, Pag. 37-45.
  - 15.- Zakir M. O. Rzaev, Hakan Milli, "Complex-radical Alternating Copolymerization of trans-Stilbene with N-Substituted Maleimides", *Polymer International*, 1996, Vol. 41, Pag. 259-265.
  - 16.- Jeong-Yeol Moon, Han-Jin Jang, "Synthesis of poly[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl vinyl ether-co-N-phenylmaleimide] and its miscibility in blends with styrene-acrylonitrile or poly(vinyl chloride)", *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, Vol. 77, Pag. 1809-1815.
  - 17.- Ma Xiaoyan , Yan Hongxia, "Modification of bismaleimide with allyl compound and N-phenylmaleimide", *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, Vol. 80, Pag. 2518-2522.
  - 18.- Yuichi Kita, Kazuo Kishino, "Coloration mechanism of the acrylonitrile solution of N-phenylmaleimide and its stabilization method", *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, Vol. 64, Pag. 2037-2045.
-

- 
- 19.- Guo-Rong Shan, Zhi-Xue Wen, "Free radical copolymerization and kinetic treatment of St with NPI", *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, Vol. 63, Pag. 1535-1542.
- 20.- Guo-Rong Shan, Zhi-Ming Huang, "A New Model of Mechanism and Treatment of Kinetics for Styrene/N-Phenylmaleimide Copolymerization", *Macromolecules*, 1997, Vol. 30, Pag. 1279-1284.
- 21.- Joseph B. Lambert, "Organic structural spectroscopy", Prentice Hall, New Jersey U.S.A., 1998.
- 22.- Ralph J. Fessenden, "Química Orgánica", Grupo Editorial Iberoamerica, 1983 México D.F., pag. (435-441).
- 23.- Ramos Luis F., "Extrusión de plásticos, principios básicos", Ed. Limusa, México, 1993.
- 24.- Tury Edith A. "Thermal Characterization Of Polymeric Material", Academic Press Inc., U.S.A., 1981, Pag. 6-9.
- 25.- Salomone. Joseph C. "Polymeric materials Encyclopedia", Vol. 6, 8 y 10, Pag. 3996-4013, 6385-6391.
- 26.- John Wiley And Sons. "Enciclopedia of polymer science and engineering". Wiley-Interscience Publication, Vol. 1 y 16, U.S.A., 1989, pag. 234-299.
- 27.- Salomone. Joseph C. "CONCISE Polymeric material encyclopedia". C.R.C., U.S.A. 1999, Pag. 1300-1301, 135.
- 28.- Jan F Rabek. "Experimental Methods In Polymer Chemistry", Wiley-Interscience Publication, U.S.A. 1980, Pag. 10-24, 57-61, 123-141, 210-220 y 221-253.
- 29.- Peter A. Lovell, "Emulsion Polymerization And Emulsion Polymers", John Wiley & Sons, U.S.A. 1997, Pag 38-45.
-

- 
- 30.- Raymod B. Simour, "Introducción a La Química De Los Polimeros", Editorial Reverte S.A., España, 1995.
- 31.- Guo Dong Liu,Xiu Cuo Li, "Thermal Analysis of Solution Copolymers of Styrene with N-Phenylmaleimide", Journal of Applied Polymer Science, November 2001, Vol. 83, pag. 417-422.
- 32.- Billmeyer Fred W, " Ciencia de los Polímeros ", Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1975.
- 33.- Odian, Geoge . "Principles of Polymer Polimerization", John wiley & Son, 2a. edición, 1981.
- 34.- "Enciclopedia Del Plástico", IMPI, capitulos VI y VIII, pag. 1-16, México D.F. 1997.
- 35.- J.Brandrup, "Polymer Handbook", Third edition , John Wiley and Son. USA, 1989.
- 36.- Hao, X; Fujimori, K, "Alternating copolymerization of N-Phenylmaleimide and styrene", polymer preprints, aug.1999, vol. 40, no. 2, pag. 476-477.
- 37.- Palacios J., "Caracterización de Polímeros", Soc. Química de México., México D.F., 1982.
- 38.- [www.gratisweb.com/venezuela\\_plast/extrusion](http://www.gratisweb.com/venezuela_plast/extrusion).
- 39.- Joseph B. Lambert , "Organic structural spectroscopy", Prentice Hall , New Jersey USA, 1998.
- 40.- Godínez Sánchez J. "Obtención y caracterización de copolímeros de N-Fenilmaleimida", Tesis Licenciatura , UNAM, 2000.
- 41.- Escobedo Castro J. León Loera Enrique A. "Efecto del estudio de políticas de adición sobre las propiedades de copolímeros de estireno-co-N-fenilmaleimida" Tesis Licenciatura", UNAM, 2000.
-



- 42.- Zbigniew Florjanczyk, Wodzimierz Kraviec, "Analisis of composition data for copolymers of N- N-Fenilmaleimida with styrene in terms of various copolymerizations models", *Die Makromolekulare Chemie*, 2003, Vol. 190, Pag. 2141-2147.
- 43.- Takao Iijima, Noriyuki Arai, , "Toughening of epoxy resin by N-phenylmaleimide-styrene copolymers", *Eur. Polymer Journal*, 1992, Vol. 28, No 12, Pag. 1539-1545.
- 44.- P.Y.B.Jar, T Kubori , " Effects of mixing ratio and monomer composition on morphology and mechanical properties of SMI/SAN blends", *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, Vol. 69, pag. 513–523.
- 45.- P.Y.B.Jar, R Y Wu , "Toughness of of SMI-modified ABS alloys and alloys and the associated deformation behavior", *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, Vol. 71, pag. 1543–1553.
- 46.- [www.tecnomaq.com.mx/plasticos](http://www.tecnomaq.com.mx/plasticos).
- 47.- [www.amsup.com/taguchi\\_methods/index.htm](http://www.amsup.com/taguchi_methods/index.htm).
- 48.- [http://kernow.curtin.edu.amsup.com/taguchi\\_methods/index.htm](http://kernow.curtin.edu.amsup.com/taguchi_methods/index.htm).
- 49.- <http://www.wtec.org/loyola/lbrarian.htm>.
- 50.- You-Liang Zhao, Chuan-Fu Chen, "Living/Controlled Radical Copolymerization of Nsubstituted Maleimides with Styrene in 1-Butyl-3- methylimidazolium Hexafluorophosphate and Anisole", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2003, Vol. 41, Pag. 2156–2165.
- 51.- You-Liang Zhao, Jing Jiang, "Atom Transfer Radical Copolymerization of N-Phenylmaleimide and Styrene Initiated with Dendritic Polyarylether 2-Bromoisobutyrate", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2001, Vol. 39, Pag. 3960–3966.

- 
- 52.- Liting Yang, Liucheng Zhang, "Synthesis and Thermal Analysis of Emulsion Terpolymers of N-Phenylmaleimide, Methyl Methacrylate, and Acrylonitrile", *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, Vol. 81, pag. 2455–2462.
- 53.- Shuichi Kanno, Masayoshi Hosoi, "Polymerization of N-Phenylmaleimide Initiated by 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane", *Polymer International*, 1997, No.42, Pag. 0959-8103.
- 54.- Firas Awaja, Dumitru Pavel, "Recycling of PET", Review Article, *European Polymer Journal*, 2005, Vol. 41, Pag. 1453-1477.
- 55.- G. Schmack, D. Jehnichen, "Biodegradable fibres spun from poly(lactide) generated by reactive extrusion", *Journal of Biotechnology*, 2001, Vol 86, Pag. 151-160.
- 56.-Hamed Azizi, Ismaiel Ghasemi, "Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation" *Polymer Testing*, 2004, Vol. 23, Pag. 137-143.
- 57.- L. Incarnato, P. Scarfato, "Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion" *Polymer*, 2000, Vol. 41, Pag. 6825-6831.
- 58.- Gao Shishuang, Zhang Ying, "Study on Nanometer-Size Styrene-Butadiene Multiblock Copolymer Synthesized by Reactive Extrusion", *Journal of Applied Polymer Science*, 2004; Vol. 91, Pag. 2265–2270.
- 59.- Klaus Lunkwitz, Uwe Lappan, "Modification of perfluorinated polymers by high-energy irradiation", Review Article, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2004, Vol. 125, Pag. 863-873.
- 60.- C. Rosales, L. Márquez, R. Perera "Comparative analysis of reactive extrusion of LDPE and LLDPE", *European Polymer Journal*, 2003, Vol. 39, Pag. 1899-1915.
- 61.- J. Scott Parent, Stacey Cirtwill, "2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutane mediated grafting of vinyltriethoxysilane to polyethylene: a novel radical initiation system", *Polymer*, 2003, Vol. 44, Pag. 953-961.
-

- 
- 62.- A Buijtenhuijs, A. D. Gotsis, "Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties" *Polymer*, 2001, Vol. 42, Pag. 10035-10043
- 63.- S. S. Pesetskii, B. Jurkowski, "Free-radical grafting of itaconic acid onto LDPE by reactive extrusion: I. Effect of initiator solubility " *Polymer*, 2001, Vol. 42, , Pag. 469-475.
- 64.- G. Moad, "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion", Review Article, *Progress in Polymer Science*, 1999, Vol. 24, Pag. 81-142.
- 65.- Guo-Hua Hu, Huxi Li, "Rate of the activated anionic polymerisation of  $\epsilon$ -caprolactam onto an isocyanate bearing polypropylene in the melt", *Polymer*, 2005, Vol. 46, Pag. 4562-4570
- 66.- K. Dedecker, G. Groeninckx "Reactive Compatibilization of the Polyamide 6/Poly(phenylene oxide) Blend by Means of Styrene-Maleic Anhydride Copolymer" *Journal of Applied Polymer Science*, 1999 Vol. 73, pag. 889-898.
- 67.- R. T. Tol , G. Groeninckx , "Phase morphology and stability of co-continuous (PPE/PS)/PA6 and PS/PA6 blends: effect of rheology and reactive compatibilization" *Polymer*, 2004, Vol. 45 , Pag 2587-2601.
- 68.- Wang Shujun, Yu Jiugao, "Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends", *Polymer Degradation and Stability*, 2005, Vol. 87, Pag. 395-401.
- 69.- Hervé Cartier, Guo-Hua Hu "A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends" *Polymer*, 2001, Vol. 42, Pag. 8807-8816.
- 70.- Xu-ming Xie, Xiao Zheng "Effect of addition of multifunctional monomers on one-step reactive extrusion of PP/PS blends" *Materials & Design*, 2001, Vol. 22, Pag. 11-14.
- 71.- S. Japon, L. Boogh, Y., "Reactive processing of poly(ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives", 2000, *Polymer*, Vol. 41, Pag. 5809-5818.
-

- 72.- K. Dedecker, G. Groeninckx, "Reactive Compatibilization of the Polyamide 6/Poly(phenylene oxide) Blend by Means of Styrene–Maleic Anhydride Copolymer", *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, Vol. 73, pag. 889–898.
- 73.- G. Bayram, U. Yilmazer, "Reactive Processing and Properties of Styrene–Maleic Anhydride and Poly(tetramethylene ether glycol)", *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 83, Pag. 2148–2156.
- 74.- Jochen Meier-Haack, "Microporous membranes from polyolefin-polyamide blend materials", *Desalination*, 2004, Vol. 163, Pag. 215-221.
- 75.- Linxu Si, Anna Zheng, "A Study on New Polymerization Technology of Styrene", *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, Vol. 85, pag. 2130–2135.
- 76.- U. Caruso, L. Hatfull, A. Roviello, "Multi-oriented and fibrous liquid crystalline networks based on linear mesogenic polymers", 1999, *Polymer*, Vol. 40, Pag. 6753-6760.
- 77.-W. Hale, H. Keskkula, "Effect of crosslinking reactions and order of mixing on properties of compatibilized PBT/ABS blends", *Polymer*, 1999, Vol. 40, Pag. 3665-3676.
- 78.- Dean Shi, Jinghui Yang, Zhanhai Yao, "Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting", *Polymer*, 2001, Vol. 42, Pag. 5549-5557.
- 79.-Yong Wang, Hongliang Huang, "Functionalised pyridine sulfolenes as precursors to pyridine o-quinodimethane derivatives and their [4+2] cycloadducts" Short Communication, *Tetrahedron Letters*, 2001, Vol. 42, Pag 3759-3762
- 80.- Simone Knaus, Alexander Liska, "Metalization of Polypropylene. I. Synthesis and Melt Free-Radical Grafting of Novel Maleimides and Methacrylates Containing Chelating Moieties", 2003, *Journal of Polymer Science Part A: Polym Chem* 41, pag.3400–3413.

- 
- 81.- K. Kelar and B. Jurkowski, "Preparation of functionalised low-density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6" *Polymer*, 2000, Vol. 41, Pag. 1055-1062.
- 82.- Won Ho Jo, Chan Dong Park, "Preparation of functionalized polystyrene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6" *Polymer*, 1996, Vol. 37, Pag. 1709-1714.
- 83.- H. Dvir, M. Goldraich, "Distribution of a brominated acrylate flame retardant in polypropylene" *Polymer Degradation and Stability*, 2001, Vol. 74, Pag. 465-474.
- 84.- Stuart A. Nield, Hector M. Budman, "Control of a LDPE reactive extrusion process" *Control Engineering Practice*, 2000, Vol. 8, Pag. 911-920.
- 85.- S. Jacobsen, H. G. Fritz "Single-step reactive extrusion of PLLA in a corotating twin-screw extruder promoted by 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt and triphenylphosphine", *Polymer*, 2000, Vol. 41, Pag. 3395-3403
- 86.- Sven Jacobsen, Hans-Gerhard Fritz, "New developments on the ring opening polymerisation of polylactide", *Industrial Crops and Products*, 2000, Vol. 11, Pag. 265-275.
- 87.- V. D. Miladinov, M. A. Hanna, "Starch esterification by reactive extrusion", *Industrial Crops and Products*, 2000, Vol. 11, Pag. 51-57
- 88.- David J. Sessa, Robert E. Wing "Metal chelation of corn protein products/citric acid derivatives generated via reactive extrusion", *Industrial Crops and Products*, 1999, Vol. 10, Pag. 55-63.
- 89.- Jérôme Gimenez, Alain Michel , "Reaction of dibutyltin oxide with amides in presence of traces of water: multinuclear NMR study and mechanism", *Journal of Organometallic Chemistry*, 1999, Vol. 575, Pag. 286-300.
-

- 
- 90.- R. A. de Graaf, M. Rohde "A novel model predicting the residence-time distribution during reactive extrusion" *Chemical Engineering Science*, 1997, Vol. 52, Pag. 4345-4356.
- 91.- K. J. Ganzeveld, J. E. Capel, "The modelling of counter-rotating twin screw extruders as reactors for single-component reactions", *Chemical Engineering Science*, 1994, Vol. 49, Pag. 1639-1649.
- 92.- E. Rudnik, G. Matuschek, "Thermal properties of starch succinates", *Thermochimica Acta*, 2005, Vol. 427, Pages 163-166
- 93.- Peter Sulek, Simone Knaus, "Grafting of functional maleimides onto oligo and polyolefins", *Macromol. Symp*, 2001, No.176, pag. 155-165.
- 94.- A.C Atkinson, A. N. Donev, "Optimum experimental desings", Oxford Science Publications, U.S.A. 1992.
- 95.- Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, "Espectrometric identification of organic compounds", sixth edition, ed. John Wiley and sons Inc., U.S.A., 1998.
- 96.- Douglas C. Montgomery, "Diseño y análisis de experimentos", Grupo Editorial Iberoamerica, México D.F., 2004.
- 97.- Gutierrez Nava M., "Caracterización por RMN de  $^{13}\text{C}$  E  $^1\text{H}$  de polibutadienos y copolímeros de butadieno y estireno al azar y en bloque con microestructura y composición controlada, sintetizados vía polimerización aniónica en solución", Tesis Maestría, UNAM, .1999.