

INDICE	PAGINA
Abreviaturas y símbolos	3
Introducción	5
Capitulo I Antecedentes	
1.1 Objetivos	8
1.2 Poliéster termoplástico	8
1.2.1 Historia	8
1.2.2 Obtención del PET	8
1.2.3 Propiedades del PET	10
1.3 Diagrama esquemático del tema desarrollado	11
1.4 Extrusión reactiva	12
Capitulo II Reacción química	
2.1 Clasificación de polímeros	16
2.2 Polimerización por radicales libres	16
2.3 Reacción radical libre-molécula	18
2.3.1 Transferencia de cadena	19
2.4 Reacciones de inhibición y de retardo	19
2.5 Configuración de las unidades del monómero en las cadenas de polímeros vinílicos	20
2.6 Activación del monómero	20
Capitulo III Mezclas de polímeros	
3.1 Generalidades	23
3.2 Definiciones	23
3.3 Métodos de mezclado	24
3.4 Mezclas de poliestireno	25
3.5 Polímeros funcionalizados	27
3.6 Funcionalización de hules tipo SBR's con MAH	28
3.7 Patentes	28
3.8 Economía de las Mezclas	29
Capitulo IV Ensayo y caracterización de polímeros	
4.1 Comportamiento esfuerzo-deformación	32
4.2 Caracterización espectral de los polímeros	32
4.2.1 Análisis térmico	33
4.2.2 Temperatura de transición vítrea "Tg"	36
4.2.3 Peso molecular de los polímeros	37
4.2.4 Cromatografía de permeación en gel	39



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.

PAGINA**Capitulo V Experimentación**

5.1	Objetivos	41
5.2	Reactivos y materiales	41
5.3	Indicadores	42
5.4	Equipo	42
5.5	Procedimiento	42
5.6	Determinación del porcentaje de funcionalización	42
5.6.1	Porcentaje de funcionalización en fase orgánica	43
5.6.2	Cálculo de MAH en fase acuosa	44
5.6.3	Cálculo de la masa de MAH que reacciona con KOH	46
5.6.4	Masa de MAH que reacciona en el gel	46
5.6.5	Cálculo del porcentaje de material entrecruzado (gel)	47
5.7	Efecto del MAH en la funcionalización del SBR	47
5.8	Reacción por radicales libres (en la cadena principal)	49
5.9	Cálculo de la razón (mol MAH/ mol butadieno) & (mol MAH / mol BPO)	52

Capitulo VI Resultados

6.1	Tabla de resultados	56
6.2	Efecto del BPO en la funcionalización del SBR	61
6.3	Análisis por espectroscopía de infrarrojo (IR)	66
6.4	Efecto de la DMF en el entrecruzamiento del SBR	68
6.5	Efecto del BPO en el peso molecular promedio	70

Capitulo VII Conclusiones

7.1	Conclusiones	75
-----	--------------	----

Anexo A		77
---------	--	----

Bibliografía		80
--------------	--	----

ABREVIATURAS

AIBN	2,2-Azo-bis-isobutilonitrilo
ANSI	American National Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BPO	Peróxido de benzoílo
DCS	Calorimetría diferencial de barrido
DEAB	4,4'-bis(N,N dietilamina) benzofenona
DMF	Dimetil formamida
DMTA	Análisis termomecánico dinámico
DNA	Deutsche Normenausschuss
DTA	Análisis térmico diferencial
EPDM	Hule etileno-propileno-dieno
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HCl	Ácido clorhídrico
HDPE	Polietileno de alta densidad
HPLC	Cromatografía en fase líquida de alto rendimiento
IR	Espectroscopía de infrarrojo
KOH	Hidróxido de potasio
MAH	Anhídrido maleico
M_n	Peso molecular promedio en número
MS	Espectroscopía de masas
M_v	Peso molecular promedio viscosimétrico
M_w	Peso molecular promedio en peso
NBR	Hule de acrilonitrilo
PA	Poliamida
PAB	Mezcla de polímeros
PBT	Politereftalato de butileno
PcB	Poli-cis-butileno
PE	Polietileno
PET	Politereftalato de etileno
PET-SBR-g-MAH	Mezcla de politereftalato de etileno/estireno-co-butadieno funcionalizado con anhídrido maleico
PGC	Cromatografía de pirólisis
PP	Polipropileno
PVC	Policloruro de vinilo
RPM	Revoluciones por minuto
SBR	Hule estireno-co-butadieno
SBR-g-MAH	Hule estireno-co-butadieno funcionalizado con anhídrido maleico
TGA	Análisis termogravimétrico
Tg	Temperatura de transición vítrea
TMA	Análisis mecánico térmico

INTRODUCCIÓN

Introducción

La obtención de materiales poliméricos con mejores propiedades puede ser vista de dos maneras: mediante la mezcla de dos o más polímeros, o por la modificación reactiva de polímeros. En las últimas tres décadas el enfoque no es producir nuevos materiales sino emplear los ya existentes, por lo que la investigación y uso de una gran variedad de mezclas entre materiales poliméricos ha ido en aumento; así también la modificación reactiva como una opción de procesamiento de dichos materiales.

Por ejemplo, un hule sintético que ha sustituido prácticamente en su totalidad al natural en algunas aplicaciones como las llantas para automóviles, es el SBR, debido a sus propiedades mecánicas como resistencia al impacto.

Muchas parejas de polímeros termodinámicamente hablando son sistemas inmiscibles, es decir la interacción en los límites de las fases de la mezcla, son malas. En la mezcla de dos poliolefinas, una baja compatibilidad provoca una disminución en las propiedades mecánicas, especialmente si se consideran las de resistencia al impacto. Una ruta comúnmente utilizada para mejorar la mezcla, es la adición de un agente que incremente la interacción química entre ambos componentes, el entrecruzamiento del material es un efecto alterno en la compatibilización de la mezcla; tales son los casos del PE y PP, los cuales se modifican con MAH para producir materiales con mejores propiedades.

La adición de un monómero polar sobre la cadena estructural del polímero vía reacción radicales libres puede tener aplicaciones científicas e industriales debido a que pueden hacerse compatibles un gran número de mezclas poliméricas. Con la funcionalización de uno de los dos polímeros se pueden obtener mejoras en la propiedades mecánicas, de adhesión, ópticas, etc; en el producto final.

Los métodos principales para mezclar dos tipos de moléculas de polímeros son: mezclado mecánico y copolimerización por injercción, está última se encuentra subdividida en copolimerización en bloques e interpenetración de redes de polímeros.

En este trabajo se seleccionó el mezclado mecánico, por lo cual se empleó un extrusor para producir primeramente el SBR injertado con MAH. Durante el proceso de extrusión los componentes se mezclan en fundido y el componente menos predominante MAH se mezcla con el SBR, posteriormente se realiza la mezcla del SBR funcionalizado con el PET.

En este trabajo se reporta el estudio bibliográfico, en particular de la reacción (por extrusión reactiva) de funcionalización del SBR con MAH en presencia de radicales libres (generados mediante esfuerzos mecánicos y BPO), muestra unión sobre la cadena del SBR (injerto en el dieno), que va acompañada por entrecruzamiento. La mayor o menor cantidad de SBR entrecruzado tiene repercusiones importantes en la compatibilización de la mezcla con el PET posteriormente.

Debido a que el PET, es un polímero altamente cristalino con una resistencia al impacto pobre, el presente trabajo está enfocado a obtener las condiciones óptimas de mezclado y procesamiento de la mezcla SBR-g-MAH y PET-SBR-g-MAH con el grado de injerto de MAH y concentración de BPO apropiado.

INTRODUCCIÓN

Introducción

La obtención de materiales poliméricos con mejores propiedades puede ser vista de dos maneras: mediante la mezcla de dos o más polímeros, o por la modificación reactiva de polímeros. En las últimas tres décadas el enfoque no es producir nuevos materiales sino emplear los ya existentes, por lo que la investigación y uso de una gran variedad de mezclas entre materiales poliméricos ha ido en aumento; así también la modificación reactiva como una opción de procesamiento de dichos materiales.

Por ejemplo, un hule sintético que ha sustituido prácticamente en su totalidad al natural en algunas aplicaciones como las llantas para automóviles, es el SBR, debido a sus propiedades mecánicas como resistencia al impacto.

Muchas parejas de polímeros termodinámicamente hablando son sistemas inmiscibles, es decir la interacción en los límites de las fases de la mezcla, son malas. En la mezcla de dos poliolefinas, una baja compatibilidad provoca una disminución en las propiedades mecánicas, especialmente si se consideran las de resistencia al impacto. Una ruta comúnmente utilizada para mejorar la mezcla, es la adición de un agente que incrementa la interacción química entre ambos componentes, el entrecruzamiento del material es un efecto alterno en la compatibilización de la mezcla; tales son los casos del PE y PP, los cuales se modifican con MAH para producir materiales con mejores propiedades.

La adición de un monómero polar sobre la cadena estructural del polímero vía reacción radicales libres puede tener aplicaciones científicas e industriales debido a que pueden hacerse compatibles un gran número de mezclas poliméricas. Con la funcionalización de uno de los dos polímeros se pueden obtener mejoras en la propiedades mecánicas, de adhesión, ópticas, etc; en el producto final.

Los métodos principales para mezclar dos tipos de moléculas de polímeros son: mezclado mecánico y copolimerización por injerencia, esta última se encuentra subdividida en copolimerización en bloques e interpenetración de redes de polímeros.

En este trabajo se seleccionó el mezclado mecánico, por lo cual se empleó un extrusor para producir primeramente el SBR injertado con MAH. Durante el proceso de extrusión los componentes se mezclan en fundido y el componente menos predominante MAH se mezcla con el SBR, posteriormente se realiza la mezcla del SBR funcionalizado con el PET.

En este trabajo se reporta el estudio bibliográfico, en particular de la reacción (por extrusión reactiva) de funcionalización del SBR con MAH en presencia de radicales libres (generados mediante esfuerzos mecánicos y BPO), muestra unión sobre la cadena del SBR (injerto en el dieno), que va acompañada por entrecruzamiento. La mayor o menor cantidad de SBR entrecruzado tiene repercusiones importantes en la compatibilización de la mezcla con el PET posteriormente.

Debido a que el PET, es un polímero altamente cristalino con una resistencia al impacto pobre, el presente trabajo está enfocado a obtener las condiciones óptimas de mezclado y procesamiento de la mezcla SBR-g-MAH y PET- SBR-g-MAH con el grado de injerto de MAH y concentración de BPO apropiado.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 Objetivo

1.- El objetivo de esta investigación es determinar y correlacionar la composición y las condiciones de procesamiento de las mezclas obtenidas a partir del polímero poli(tereftalato de etileno) (PET) y hule estireno butadieno (SBR) \square uncionarizado con anhídrido maleico (MAH), con el fin de incrementar la resistencia al impacto del PET.

1.2 Poliéster termoplástico

1.2.2 Historia

En 1929 Carothers sentó las bases para la fabricación de los poliésteres con sus estudios sobre la condensación de compuestos bifuncionales consiguiendo la síntesis de polímeros lineales.

En 1946 se inició la producción de PET, destinado a fibras textiles; a mediados de la década de los 50's se utilizó para fabricar películas, en los 60's mediante aditivos y procesos idóneos se consiguió fabricar productos de alto grado de cristalinidad, llamados C-PET con estructura macrocristalina uniforme.

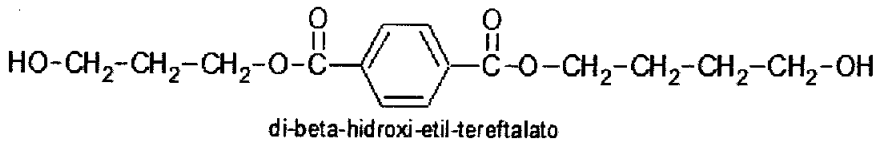
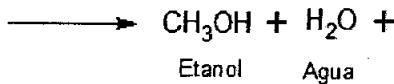
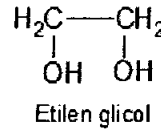
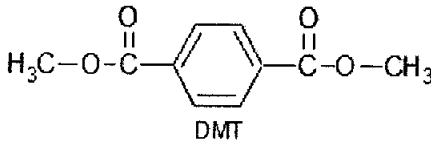
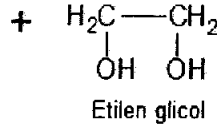
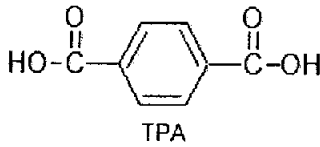
1.2.2 Obtención de PET

Existen dos rutas por las cuales se puede obtener el PET, una es a partir del ácido tereftálico y el etilenglicol y la otra es partiendo del dimetil tereftalato y etilenglicol. El método más simple para la obtención del PET, es la reacción directa de esterificación del ácido tereftálico con el etilenglicol, formando bis- β -hidroxietil tereftalato, "monómero" que se somete a la policondensación para obtener un polímero de cadena larga.

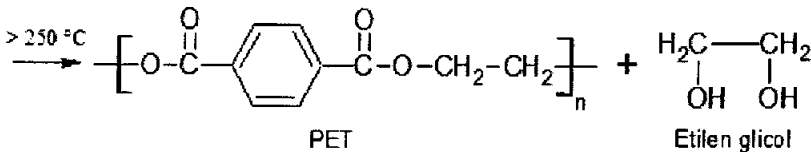
Mientras la reacción de esterificación tiene lugar por la eliminación de agua como subproducto, la fase de policondensación que se realiza en condiciones de alto vacío libera una molécula de etilenglicol, cada vez que la cadena se alarga por unidad repetida.

Cuando la cadena va creciendo, el aumento en peso molecular va acompañado por un incremento en la viscosidad, proporcionando mayor resistencia química; la síntesis para la elaboración de PET se resume en la siguiente reacción:

Esterificación



Policondensación

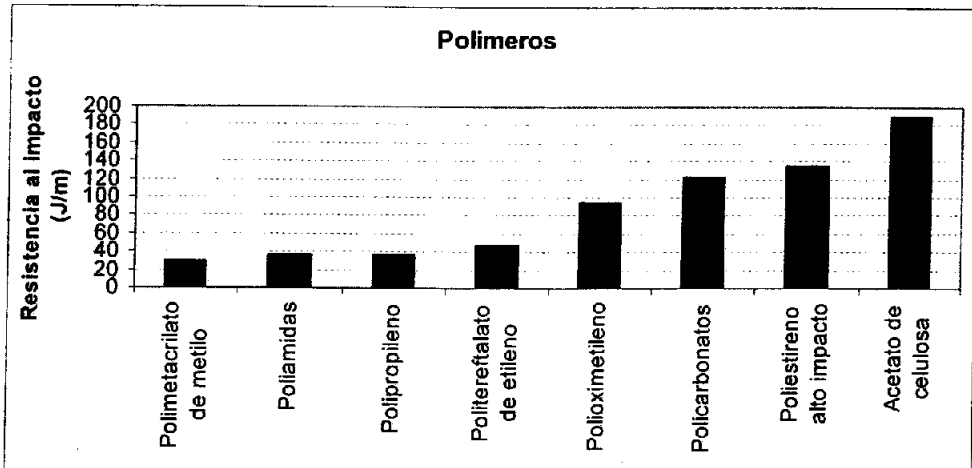


1.2.3 Propiedades del PET

De manera general, se describen las propiedades para el PET cristalino y amorfo, la densidad es de 1.33 g/cm^3 y de 1.38 g/cm^3 , el PET semicristalino es un termoplástico blanco y opaco, posee resistencia mecánica media, rigidez y dureza elevadas, baja resistencia al impacto y gran resistencia a la abrasión. El PET cristalino resiste ácidos diluidos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, aceites, grasas y alcoholes. No resiste agua caliente, vapor, ácidos y bases concentradas, hidrocarburos halogenados y cetonas.

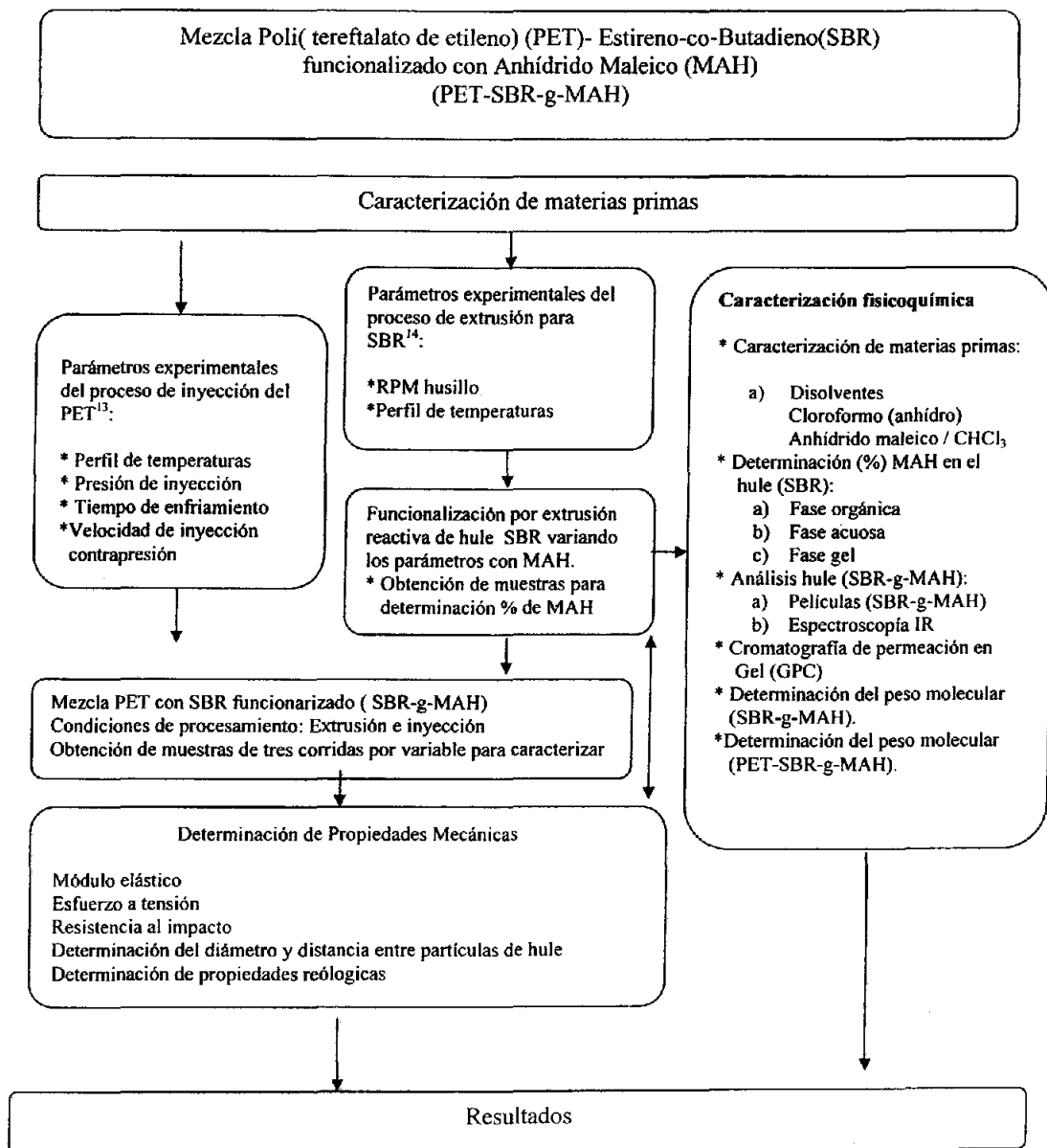
El PET amorfo es transparente, presenta menor rigidez y dureza, pero mejor resistencia al impacto, resiste hidrocarburos clorados, posee propiedades químicas similares al C-PET; cuando se quiere resistencia al impacto se recomienda formar aleaciones de PET con policarbonatos, PE o elastómeros¹.

Resistencia a Impacto Fig(1.1)²⁹



1.3 Diagrama esquemático del tema desarrollado.

El presente trabajo forma parte de una serie de estudios realizados en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), a continuación se muestra el diagrama esquemático en el cual se muestra de forma global el proyecto.



1.4 Extrusión reactiva²

La extrusión reactiva consiste en realizar reacciones químicas durante el proceso continuo de extrusión de polímeros y/o monómeros polimerizables. Este proceso puede clasificarse como una especialidad de ingeniería, ya que combina dos operaciones tradicionalmente separadas, como son: las reacciones químicas para la síntesis o modificación de polímeros y el procesamiento del o los polímeros para obtener un producto terminado.

El procesamiento reactivo consiste al igual que una extrusión normal, en alimentar los reactivos a través de una tolva (en algunos casos se tienen puntos de inyección de reactivos y aditivos a lo largo de la extrusora), estos reactivos se transportan por medio de un husillo hasta la zona de fundido donde se realiza la reacción deseada, es en esta zona donde por lo regular se colocan venteos con el fin de eliminar subproductos volátiles y reactivos remanentes, posteriormente la mezcla reactiva pasa a la zona de bombeo donde el material se hace pasar a través de un dado para obtener el material en forma de tiras, las cuales se pueden enfriar y peletizar para su uso posterior.

Los trabajos de Gaylor³ de modificación reactiva de PE's y de EPDM's mostraron evidencias de que la injercción de grupos maléicos en la cadena de los polímeros aumenta el grado de compatibilidad con otros materiales.

Otros como Ganzeveld estudió la injercción de MAH en HDPE's utilizando una extrusora contra-rotacional con L/D de 15, la temperatura de operación fue de 120-210 °C en las diferentes zonas del equipo. Los autores demostraron que la conversión de la reacción de injercción esta limitada por factores como el tiempo de residencia, concentración del iniciador y el mecanismo de reacción.

Callais estudio la injercción de MAH en poliolefinas usando peróxidos orgánicos (peróxidos dialquilados, percetales y peróxidos diacilo) como iniciadores de la reacción en una extrusora monohusillo con una L/D de 24, las concentraciones de peróxido empleadas fueron de 250-500 ppm. Las mezclas se extruyeron en el intervalo de 15-35 rpm y con temperaturas de operación entre 160 - 205 °C. Sus resultados demostraron que para ciertos niveles de MAH la injercción aumentó con el incremento de peróxido hasta que se alcanzó una meseta (250-500 ppm por 1 g MAH/100 g hule), después de esta zona se tuvo un ligero incremento en la injercción. Demostraron que la concentración de peróxido tiene un efecto muy significativo en el índice de flujo en fundido (MIF) del material modificado.

Como ejemplos de la utilización de la extrusión reactiva, la tabla 1.1 muestra algunos de los materiales más empleados en dicho proceso, así como las materias primas para su elaboración y en algunos casos el número de patente.

Tabla 1.1 Ejemplos de materiales procesados vía extrusión reactiva.

Producto Final	Materias Primas	Tipo de Reacción	No. Patente U.S.A
Copolímeros de hule modificado	SAN más 1,3 butadieno	Radicales libres	4410659 4463137
Copolímeros de hule segmentados de 1,3 dienos y compuestos vinil aromáticos	1,3 Dienos más compuestos vinil aromáticos	Copolimerización aniónica	3780139
Polimerizados de α -oleofinas	α -oleofinas	Polimerización de coordinación	4058654
Copolímeros injertados de poliamidas y anhídrido maleico	Poliamida más MAH	Injerción	4508874
Mezcla de poliestireno reactivo	Poliestireno reactivo más estireno, poliolefina o acrílico	Injerción	
Poliuretano	Poliol más disocianato más diamina aromática	Poliadición	
Poli(tereftalato de etileno)	Tereftalato de bishidroxietilo	Policondensación	
Poli(tereftalato de butileno)	Tereftalato de bishidroxibutilo	Policondensación	
Poliamida	Precondensado	Policondensación	
Poliarilato	Bisfenol-A más ácidos ftálicos	Policondensación	
Polioximetileno	Trioxano más comonomero	Polimerización iónica	
Copolímero en bloque	Isopreno, 1,3-butadieno más estireno	Copolimerización en bloque iónico	
Poliamida 6	Caprolactama	Polimerización iónica	
SAN	Estireno más prepolímero de acrilonitrilo	Copolimerización por radicales libres	
Poli(etileno más acetato de vinilo)	Poli(etileno más acetato de vinilo)	Injerción por radicales libres	
Poliestireno-MAH	Poliestireno-MAH	Injerción por radicales libres	
Polialquilmecrilato	Ester de metacrilato.	Injerción por radicales	

Fuente: Tzoganaskis, "Extrusión of Polymer: A review", Advances in Polymer Technology, vol.9 (4), 1989.

J. Sheng realizó la funcionalización de PcB con MAH empleando BPO y AIBN como indicadores. La reacción se realizó en tolueno en un intervalo de 65-70 °C usando concentraciones de 20 g/L de PcB, 3.06 mol/L de MAH y 8.26 mmol/L de BPO (o AIBN). Los resultados demostraron que para este sistema, el BPO fue mejor indicador. El avance de injercción esta entre 2-12 % dependiendo de los parámetros de reacción; la mejor temperatura de reacción fue de 70 °C para evitar la formación del gel.

Las ventajas que representa la extrusión reactiva comparadas con los procesos por lotes (batch) en forma continua son:

- a) Incremento de la relación superficie/volumen: La mezcla al azar ocurre en reactores con agitación. Sin embargo, los extrusores llevan a cabo rápidamente la transformación del material. Por lo tanto, este proceso hace que la superficie de reacción incremente la cinética, el mezclado y la transferencia de calor.
- b) Control de la temperatura: En el proceso por lotes, la energía es dispersada en el polímero de acuerdo a su conductividad térmica y su difusividad. Además, el polímero es afectado por el tiempo de exposición (60-150 min.) a temperaturas altas, lo que causa el rompimiento de cadenas disminuyendo el peso molecular y la viscosidad. En la extrusión, el tiempo de procesamiento continuo es corto (30 seg. a 30 min.) el calor término es reducido y aprovechado, además, el rendimiento espacio-tiempo es mucho mayor.
- c) Reacción sin disolvente: Los extrusores pueden procesar materiales altamente viscosos, sin utilizar disolventes. El resultado es la reducción de los costos en disolventes y equipo, con sus implicaciones ecológicas.
- d) Factibilidad económica: Por lo general, los sistemas batch dependen fuertemente de los rendimientos de producción ya que tienen gran demanda y baja producción (menores de 200 Kg/hr). Sin embargo, los sistemas continuos de extrusores representan una inversión inicial alta, pero sus costos de operación son bajos.

CAPITULO II

REACCIÓN QUÍMICA

2.1 Clasificación de polímeros

Los polímeros se clasifican: por el método de síntesis, por su estructura, por sus propiedades físicas o por su uso final por nombrar sólo algunas. Considérese primero la síntesis química de polímeros para ver después la forma en que la estructura de un polímero puede correlacionarse con sus propiedades.

Los polímeros sintéticos pueden clasificarse de acuerdo al método utilizado para su síntesis, como polímeros de adición y polímero de condensación. Los polímeros formados en cadena o de adición se producen por una reacción en la cual un iniciador se une a un doble enlace de carbono-carbono para generar un intermediario muy reactivo. Este reacciona con una segunda molécula de monómero y forma un nuevo intermediario, y así sucesivamente. El polímero se va construyendo conforme se unen más monómeros al extremo reactivo de la cadena en crecimiento. El iniciador puede ser un anión, un catión o un radical, y la unidad monomérica puede ser cualquier alqueno sustituido.

Los polímeros formados en pasos o polímeros de condensación (poliuretano, urea, etc.) se producen por procesos en los cuales el paso de formación del enlace produce un subproducto (generalmente agua). Las reacciones ocurren entre dos moléculas bifuncionales, y cada nuevo enlace del polímero se forma independientemente de los otros.

2.2 Polimerización por radicales libres

- Generación de radicales libres

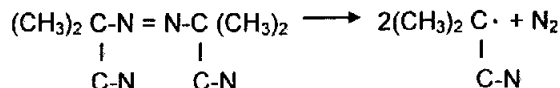
Algunas reacciones orgánicas tienen lugar a través de intermediarios "neutros", que poseen un número impar de electrones y consecuentemente un electrón desapareado. Tales intermediarios se conocen como radicales libres, pueden obtenerse por diferentes medios como la descomposición térmica de peróxidos o hidroperóxidos de compuestos azo o diazo, por descomposición fotolítica ó reacciones de oxido-reducción.

Dos formas comunes de generar radicales son:

- a) La descomposición térmica o fotoquímica del BPO:



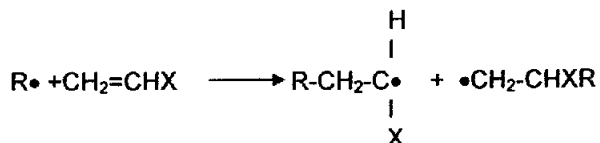
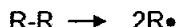
- b) y la del AIBN:



- Inicio de reacción

Cuando se generan radicales libres en presencia de un monómero vinílico, el radical se adiciona en el doble enlace con la producción de otro radical.

Iniciador: R-R

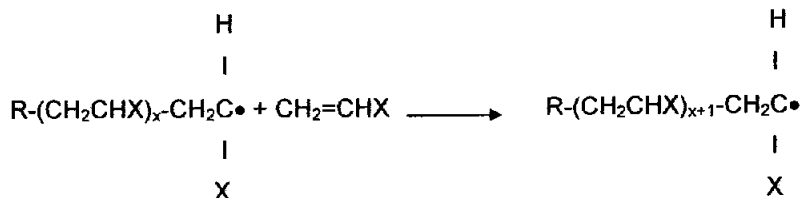


La descomposición del iniciador puede seguirse por métodos analíticos; el método más directo para encontrar la eficiencia del iniciador depende de analizar los fragmentos del mismo en el polímero. Esto no es difícil en aquellos casos en los que el iniciador deja un grupo terminal reactivo sobre el polímero o esté marcado radiactivamente.

En otras polimerizaciones es más útil determinar el número de moléculas de polímero formadas a partir del (M_n) del polímero. Otra alternativa es hacer reaccionar la cadena radical estequiométricamente con un inhibidor. La mayor parte de los iniciadores en las polimerizaciones típicas tienen eficiencias entre 0.60 - 1.0. La causa de bajas eficiencias es debido a la recombinación de los pares de radicales antes de que puedan alejarse uno de otro (Efecto Jaula).⁴

- Propagación

El radical formado en la etapa de inicio de reacción es capaz de adicionar monómeros sucesivos para propagar dicha cadena:

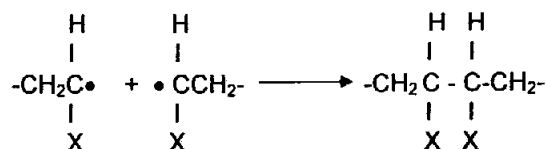


- Fin de reacción

La propagación podría continuar hasta que el suministro de monómero se agotase, si no fuera por la fuerte tendencia de los radicales para reaccionar en pares formando un enlace covalente de electrones apareados con la pérdida de la actividad del radical.

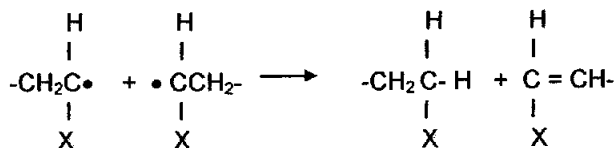
Esta tendencia es compensada por la pequeña concentración de especies radicales comparada con la de los monómeros; la etapa de término de reacción puede tener dos formas:

- Combinación o acoplamiento:



Los electrones desapareados de los dos radicales en crecimiento se combinan de nuevo para formar un nuevo enlace covalente.

- Desproporción:



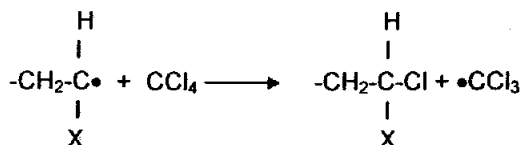
En la que el hidrógeno se transfiere, dando lugar a la formación de dos moléculas; en un grupo insaturado terminal, y en la otra, uno saturado.

2.3 Reacciones radical libre-molécula

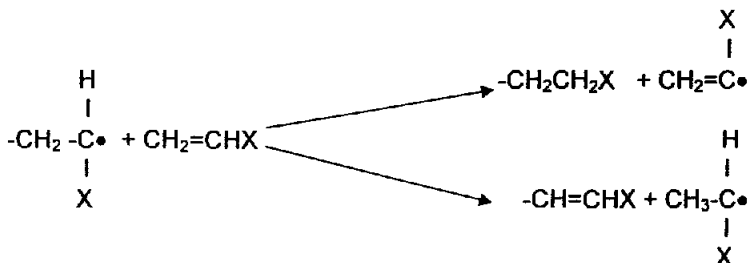
Aunque las tres etapas: inicio, propagación y fin de reacción son necesarias para la polimerización en cadena, pueden tener lugar otros procesos durante la polimerización. Con frecuencia implican una reacción entre un radical y una molécula.

2.3.1 Transferencia de cadena

Ha sido reportado por Flory,⁴ que la reactividad de un radical puede transferirse a otras especies, con lo que normalmente otras especies podrían continuar la reacción en cadena. La reacción implica la transferencia de un átomo entre el radical y la molécula, tal como un disolvente u otro aditivo, el átomo debe transferirse al radical.



Si la molécula es insaturada, tal como un monómero, el átomo transferido (normalmente hidrógeno) puede tomar una u otra dirección.



El efecto principal de la transferencia de cadena para una molécula pequeña saturada (disolvente, iniciador o un agente de transferencia de cadena añadido *exprofeso*) es la formación de moléculas de polímero adicionales por cadena de radical libre iniciada. La transferencia de cadena al polímero y al monómero, con la subsiguiente polimerización del doble enlace, conduce a la formación de moléculas ramificadas. La última reacción tiene un efecto importante en el peso molecular y es importante en la producción de copolímeros de injerto.

2.4 Reacciones de inhibición y de retardo⁵.

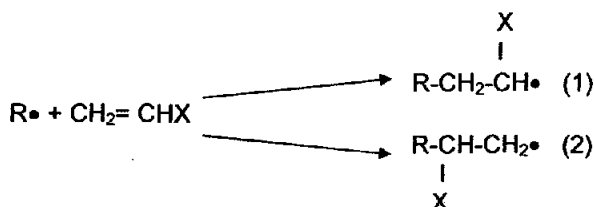
Un agente de inhibición es un compuesto que para e impide la polimerización. Un agente de retraso (retardador) es un compuesto que modera la polimerización. Tanto el agente inhibidor como el retardador son caracterizados por tener una reactividad mayor con respecto a la de los radicales libres lo que hace que se consuman combinándose con ellos. La reactividad de los retardadores con respecto a

los radicales libres es más débil que la de los inhibidores; consumen sólo un parte de estos radicales provocando una velocidad de polimerización más lenta durante la reacción, mientras que para los inhibidores la velocidad de polimerización es nula debido a que consumen todos los radicales, una vez que el inhibidor esté totalmente consumido la reacción arranca con una velocidad de polimerización normal.

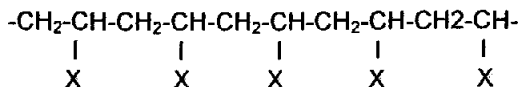
Los inhibidores más empleados son: azufre, hidroquinona, benzoquinona y terbutilcatecol.

2.5 Configuración de las unidades del monómero en las cadenas de polímeros vinílicos

La adición de un radical libre a un monómero vinílico puede tener lugar por dos caminos diferentes:



La reacción que suministra el producto más estable es la que se favorece si el electrón desapareado puede participar en resonancia con el sustituyente "X" en la estructura (1) pero no en la (2), la reacción (1) es la que resulta favorecida. Factores estéricos también juegan un papel a favor de la reacción (1). La estructura (1) proporciona una configuración cabeza-cola en la que los sustituyentes se presentan sobre los átomos de carbono alternos.

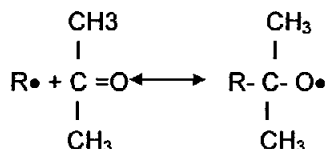


2.6 Activación del monómero

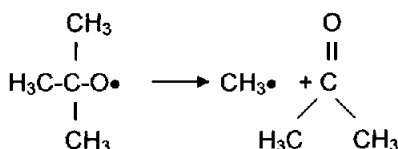
La descomposición térmica de un iniciador tiene la desventaja de que la velocidad de generación de los radicales libres no pueda ser controlada con rapidez a causa de la capacidad calorífica del sistema⁴. Sólo una parte de los muchos grupos de compuestos potencialmente polimerizables puede ser excitada a través de la

polimerización por radicales libres; la abertura de los anillos saturados requiere de una energía de activación mayor para romper los enlaces (aprox. 60 kcal/mol). Como la energía de activación para la extracción de un átomo de hidrógeno es menor (10-20 kcal/mol), los radicales atacan al monómeros en forma poco específica y el producto de la reacción, en el mejor de los casos, resulta ser una mezcla de distintos hidrocarburos ramificados de poco peso molecular; mas favorable es la activación de las dobles ligaduras⁶.

En una polimerización, no basta con activar únicamente a los enlaces. El radical producido debe ser también lo suficientemente estable para poder adicionarse a otras moléculas de monómero antes de que tenga lugar una disociación o cualquier otro tipo de reacción. La activación de dobles ligaduras por radicales libres en grupos carbonilo debería ser posible:



Ya que también existe el radical ter-butoxi (por disociación del peróxido de ter-butilo). Sin embargo en ausencia de un monómero adecuado, el radical ter-butoxi se disocia rápidamente en radicales metilo y en acetona.



La reacción de disociación puede ser evitada cuando los sustituyentes atraen electrones; en general puede decirse que un monómero reaccionará más fácilmente con un radical más estable.

CAPITULO III

MEZCLAS DE POLÍMEROS

3.1 Generalidades

El desarrollo comercial de PAB, cobra una gran importancia en la década de los 80's. En 1987, el uso de poliolefinas y otros materiales poliméricos fue del 60-70 % para los primeros, y un 23% para los segundos; además durante esta misma década el crecimiento anual de plásticos industriales fue del 2 – 4 %, mientras que para PAB fue del 4-11 % y posteriormente aumento del 13-17 % en mezclas poliméricas de ingeniería⁷.

Claramente los plásticos industriales se vuelven sistemas más complejos para la elaboración de nuevos productos con mejores propiedades (físicas, químicas, etc.), y con ello el desarrollo tecnológico de sistemas de optimización de materias primas y equipo para su procesamiento con un consecuente ahorro de energía.

3.2 Definiciones^{7,8}:

Se considera un material polimérico o resina ya sea con estructura lineal, ramificada o entrecruzada cuando el grado de polimerización (n) esta en el intervalo de 50-70.

Polímero de ingeniería (PI), es un material polimérico procesable con un alto desempeño a esfuerzos de tensión, superiores a 40 MPa y a una temperatura de 100 °C.

Mezcla polimérica (MP), es una mezcla que tiene como mínimo dos polímeros o copolímeros.

Mezcla polimérica miscible, es cualquier (MP) cuya energía libre es menor de cero.

$$\Delta G_m = \Delta H_m \leq 0$$

Aleación polimérica (AP), se lleva acabo cuando una MP inmisible puede ser modificada en la interfase y/o morfológicamente.

Compatibilización, es un proceso por el cual se modifican las propiedades interfaciales de un componente de una mezcla polimérica inmisible, principalmente para la creación de una aleación.

Mezcla polimérica de ingeniería (MPI), es una MP o AP que tiene propiedades de un PI.

Material compuesto, es una mezcla que contiene un polímero en un porcentaje mayor al 50 % y un material no polimérico que puede ser un metal o una cerámica.

3.3 Métodos de Mezclado.

La forma más económica para realizar mezclas poliméricas ha sido por vía mecánica, esto se debe a que se tiene una fase dispersa de tamaño óptimo y mejor mezclado. Otro método también usado es el procesamiento con reacción (extrusión reactiva). Este último método consiste en la funcionalización de un polímero, al cual se le adiciona otro polímero y/ o aleación; es decir se obtiene primeramente un polímero "A" con una interfase funcionalizada y se adiciona posteriormente otro polímero, para así obtener un polímero "B" con propiedades diferentes. La compatibilización por vía incorporación de enlaces de hidrogeno o grupos iónicos puede ser utilizada ampliamente por la industria. Otro método considerado es la copolimerización por bloque y las redes interpenetradas entre polímeros. Los últimos dos métodos citados se consideran una rama y/o subgrupo del método por injerto.

Los requerimientos ideales de una mezcla y/o aleación polimérica son⁷:

- I. Tener una buena uniformidad al corte y un intervalo de elongación (esfuerzo) amplio. La acción del corte del material al ser mezclado genera radicales libres. Estos radicales libres inducidos por la acción mecánico-química forma pequeñas cantidades de injerto entre los componentes⁹.
- II. Flexibilidad, la cual es también función de la temperatura de trabajo.
- III. Capacidad para la homogenización de líquidos con diferentes propiedades reológicas.
- IV. Mantener lo más homogéneo posible el material antes de su degradación.
- V. Tener un amplio intervalo de flexibilidad al cambiar los parámetros de mezclado y ser controlados.
- VI. En una mezcla mecánica, el mayor porcentaje corresponde al plástico, con el elastómero disperso y con órdenes de magnitud en tamaño de diferentes micras⁹.

La gran mayoría de los trabajos realizados en aleaciones y mezclas de polímeros han sido elaborados utilizando para el mezclado un extrusor. Sin embargo, el uso del extrusor no garantiza un buen mezclado, según el código de normas, el extrusor es un medio de mezclado pobre para la realización y/o la preparación de aleaciones y mezclas poliméricas, no obstante existen diversos tipos de husillos para el mezclado, como el de Tonel con extremidades y otros métodos de mezclado tales como el

sistema RAPRA'S CTM para mezclado, el cual facilita la preparación de mezclas, particularmente para aquellos sistemas en los que hay que elaborar una compatibilización cuantitativa.

La reproducibilidad en la obtención de aleaciones y mezclas de polímeros mediante un extrusor de un solo husillo entre corrida y corrida es pobre, debido a los espacios "muertos" que existen en el extrusor de un solo husillo, los cuales son inapropiados para realizar la mezcla reactiva.

El extrusor de doble husillo permite tener un mejor control, pero es de mayor costo. Debido a su diseño modular, puede realizar diferentes tipos de funciones, puede ser optimizado para el tipo específico de sistema polimérico deseado. La distribución de dispersidad de la mezcla puede ser ajustada, además, de ser controlado el tiempo de residencia. Como resultado, se obtiene un buen mezclado entre una corrida y otra en cuanto a su reproducibilidad concierne.

3.4 Mezcla de poliestireno⁹

La idea original de aprovechar el mejor desempeño de las mezclas poliméricas se le ha acreditado a Thomas Hancock⁷, quién realizó la mezcla de una goma natural con gutapercha obtenido así una mezcla que permeaba la tela.

El PVC se sintetizó en 1872, pero fue comercializado en 1927, después de haberse descubierto la plastificación. Sin embargo el hule de acrilonitrilo (NBR), y el descubrimiento de la capacidad de plastificar permanentemente al PVC hizo posible su penetración al mercado rápidamente en 1942. La mezcla PVC/NBR fué el primer hule termoplástico moderno a nivel mundial.

En 1975 Du Pont de Nemours introduce una nueva PA, Zytel-ST; la importancia de este hecho fué el agregar pequeñas cantidades de poliolefinas finamente dispersa, provocando cambios en el comportamiento a la fractura de la muestra, mejorando las propiedades de impacto, esta técnica también fue utilizada en otras resinas de ingeniería: policarbonatos, poliésteres, etc.

El poliestireno de alto impacto es un ejemplo de mezcla polimérica realizada por mezclado mecánico; estas mezclas contienen de 5.0- 20.0% de hule especialmente polibutadieno disperso en la matriz del poliestireno. La resistencia al impacto de la mezcla es mayor que la del poliestileno puro, pero tiene dos inconvenientes:

- I. Debido a su alta viscosidad, el problema que surge es lograr un buen mezclado, obteniéndose como resultado tamaños de partícula relativamente grandes en la fase dispersa en el producto.
- II. Las fases se encuentran unidas sólo por fuerzas débiles de Van der Waals mostrando el material una cohesión pobre.

El estireno modificado por el injerto de hule se puede obtener por diferentes técnicas, las cuales ofrecen un mejor mezclado y unión en la interfase. La eficiencia del hule en el compuesto fortalece a la matriz (poliestireno); en general la polimerización por injerto se realiza por polimerización en masa, en la cual el hule se disuelve primero en el monómero de estireno en proporciones de 5.0-10.0 % en peso. Se pensaba anteriormente que cerca del 50.0% o más de las moléculas eran injertadas químicamente mediante copolimerización en solución, se sabe ahora que los productos de polimerización por injerto tienen muy pocos puntos o uniones de injerto en la matriz y cambia en cada caso.

La incorporación de partículas de hule en un plástico rígido incrementa la resistencia al impacto, siendo la principal razón por la que se le incorpora. Aunque no necesariamente ya que también existe incremento en otras propiedades mecánicas (tensión deformación y fatiga), que son otros de los fenómenos observados en estos materiales y depende del tipo de polímero.

La resistencia al impacto obtenida depende de la cantidad de hule incorporado y la forma y/o método de obtener la mezcla polimérica. En productos comerciales la cantidad de hule usado no excede del 10- 15 % debido a que ocurre ablandamiento del material.

Las características del hule y de la interacción con la matriz son un factor importante para determinar la eficiencia (cuantitativamente) de hule, algunos de estos son:

- I. La concentración y el tamaño de las partículas del hule dispersas en la matriz.
- II. La Tg del hule.
- III. El tipo de fase formada en la estructura con el hule en la matriz.

En general la concentración de hule y el tamaño de partícula del mismo son importantes ya que determinan el número y espacio entre las partículas para obtener una composición homogénea en la mezcla.

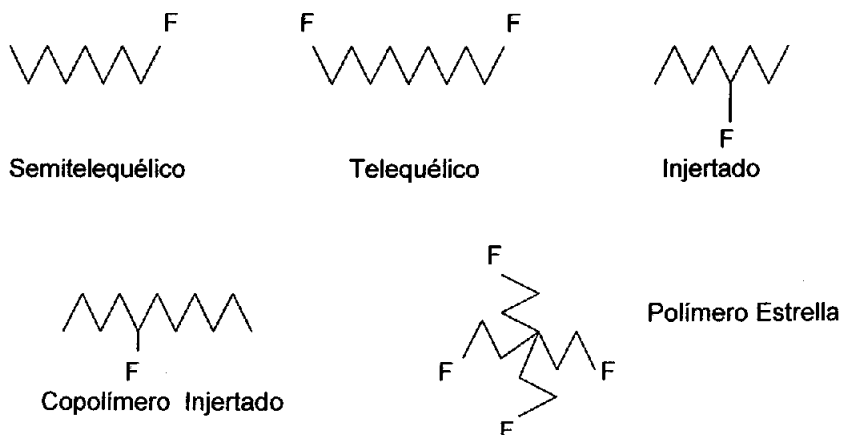
3.5 Polímeros funcionalizados².

El propósito de la funcionalización es modificar al polímero incrementando la interacción interfacial con el otro polímero, fibra orgánica, etc; mejorando así las propiedades del material.

Muchas de las propiedades, tales como permeabilidad, compatibilidad, adhesividad, etc, pueden influenciarse mediante la adición de ciertos grupos funcionales a polímeros hidrocarbonados; por ejemplo, se ha comprobado que la introducción de cierto tipo de moléculas, tales como DEAB en la cadena principal de algunos polímeros, tiene el efecto de aumentar la compatibilidad del polímero funcionalizado con otros materiales, facilitando así la producción de materiales compuestos. Debido a esto, en la producción de llantas de alto rendimiento se emplean elastómeros modificados y/o funcionalizados, para un buen balance entre la resistencia y el agarre de la llanta, cualidades que se asocian con el contenido de grupos vinilo y el grado de compatibilidad del elastómero, respectivamente.

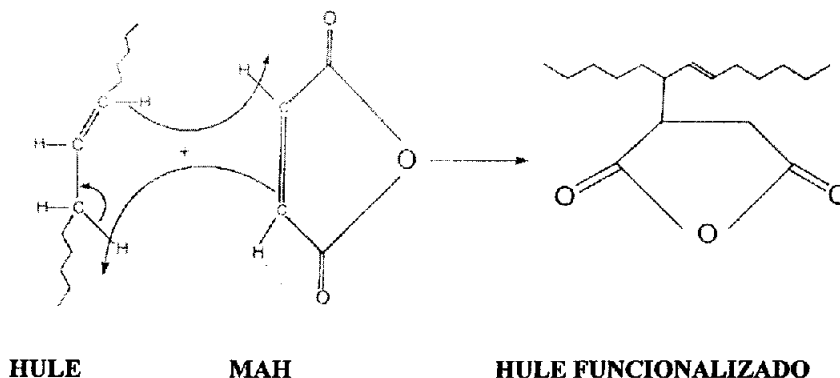
La polimerización aniónica procede sin reacciones de terminación espontánea o de transferencia, por lo que se generan cadenas finales carbaniónicas estables, las cuales pueden reaccionar aniónicamente con una variedad de reactivos electrofílicos para generar una diversidad de grupos funcionales al final de la cadena polimérica. En principio, se pueden producir cadenas con grupos funcionales a uno (semitelequérico) o a ambos lados (telequérico), ellos son útiles en las síntesis de copolímeros en tribloque, de macromoléculas cíclicas y reacciones de extensión de cadena fig. (3.1).

Fig. (3.1) Extensión de Cadena



3.6 Funcionalización de hules tipo SBR's con MAH²

Koch y colaboradores sugirieron el mecanismo de reacción cíclico, el cual involucra la participación de cuatro centro fig. (3.1).



3.7 Patentes⁷

Anualmente cerca de 4500 patentes de mezclas poliméricas aparecen a nivel mundial, la tabla (3.1) muestra una lista de los principales polímeros de ingeniería y consumo a nivel mundial de los mismos.

Tabla (3.1) Demanda mundial de resinas de ingeniería.

Polímero	Siglas	Demanda		Gradiente (%)
		1985	1995 (Proyección)	
Poliamidas	PA	500	900	80
Policarbonatos	PC	300	810	170
Polioximetilenos	POM	220	360	64
Polifenileter	PPE	180	470	161
Poliesteres termoplásticos	TPE	133	400	200
Resinas especiales	S. Pec.	19	118	520

Durante los años 1981- 1984 el numero de patentes para el PBT, en mezclas fueron 597, y para el PET 468 patentes, así mismo para mezclas con poliamidas-6,6 se patentaron 431; PC 390; PPE 360 y POM 242, las cuales se usan comúnmente en la industria automotriz.

3.8 Economía de las mezclas

El principal costo de las aleaciones y mezclas poliméricas dependen del valor de sus componentes y la modificación de su interfase. Una forma de evaluar el costo de la mezcla es la siguiente:

$$C=W_1 (C_1) + W_2(C_2) + W_n(C_n) + K$$

Donde:

W_i, C_i : Son la fracción en peso y el costo por kilogramo de ingrediente.

K : Es el costo de producción de la mezcla por kilogramo.

Usualmente $W_3 = 0.01 - 0.04$, y C_3 depende del tipo de material; puede ser comparable a C_1 y C_2 (en especial para un copolímero en bloque). El valor de "K" depende de la operación de escala; $K = \$ 0.60$, para 5.0 ton /hr.; pero $K = \$ 0.80$ para una producción a gran escala. El valor de las mezclas es justificado económicamente debido a las pequeñas cantidades de resina que se usan en ellas(aproximadamente una centésima por kilogramo), con lo que se logra permanecer competitivo en el mercado.

Las principales razones económicas se muestran en una pequeña lista a continuación⁷:

- I. Las resinas de ingeniería al ser mezcladas con un polímero de bajo costo tienen muy buenas propiedades (adhesión, esfuerzo a la tensión, resistencia al impacto, etc.).
- II. Las mezclas tiene un buen desempeño sinérgico al interactuar con polímeros.
- III. Al variar la composición de las mezclas poliméricas se obtienen nuevas propiedades.
- IV. Pueden volverse a usar, al ser reciclados.

Cerca de un 65.0 % de las mezclas y aleaciones poliméricas son producidas en base a resinas, la tabla (3.2) muestra una lista de las mejores mezclas de polímeros de ingeniería que se producen en Estados Unidos.

Tabla (3.2) Principales mezcla y resinas de ingeniería.

Compañía	Producto principal (nombre comercial)	Mezcla de polimeros
Allied	Poliamidas	Poliamida / goma (elastómero)
ARCO	SMA	Policarbonatos/SMA
Celanese	Acetal	Acetal/elastómero
Du Pont	Poliamidas PET	Poliamida/elastómero Poliamida/polietileno PET/ elastómero
General Electric	PBT Policarbonatos Copolíester Elastómeros	PBT / PET, PBT/ elastómero Policarbonato / polietileno Policarbonato / poliéster elastómeros
Celanese	Poliamida PBT	Poliamida / elastómero PBT / PET, PBT/ elastómero
GAF	PBT	PBT / PET, PBT/ elastómero

CAPITULO IV

**ENSAYO Y
CARACTERIZACIÓN DE
POLIMEROS**

4.1 Comportamiento esfuerzo-deformación.

La ASTM, a través de sus comisiones de pinturas D-1 y de plástico D-20 ha desarrollado numerosos ensayos normalizados a los que deberán referirse todos los fabricantes y usuarios de materiales poliméricos. También existen otras asociaciones técnicas como: ANSI, la DNA en Alemania y asociaciones equivalentes en países desarrollados de todo el mundo.

A manera de mención se pueden describir tres tipos de medidas de esfuerzos mecánicos:

- **Modulo de Young:** Esta relación también se llama módulo de elasticidad y módulo de tracción, se calcula dividiendo el esfuerzo por la deformación.

$$M. \text{ Young} = \text{Esfuerzo (Pa)} / \text{Deformación (mm/mm)}$$

Valores altos indican que el material es rígido, resistente al alargamiento y estirado.

- **Resistencia a la ruptura:** Es una medida de la capacidad de un polímero a resistir esfuerzos de estiramiento hasta que se rompa.
- **Resistencia al impacto:** Es una medida de la energía necesaria para romper una muestra. No es una medida del esfuerzo necesario para romper el material sino de la energía necesaria para realizarlo. Es decir son medidas de la tenacidad o capacidad de una muestra de resistir un golpe. El ensayo se realiza por dos métodos: Resistencia al impacto Izod (ASTM) y Charpy.

4.2 Caracterización espectral de los polímeros¹⁰.

La mayoría de los monómeros y polímeros pueden identificarse mediante espectroscopía de infrarrojo, en la que la energía está asociada con el espectro de vibración y rotación molecular de los átomos del polímero.

La región IR incluye radiaciones de longitud de onda entre $14000\text{-}20\text{ cm}^{-1}$; movimientos de torsión, flexión, rotación y vibración de los átomos de una molécula al interactuar con la radiación infrarroja, la radiación incidente se absorbe a determinadas longitudes de onda. La multiplicidad de las vibraciones que ocurren producen un espectro de absorción, que depende de las características de los grupos funcionales de la molécula.

El espectro de infrarrojo de un compuesto es, la superposición de bandas de absorción de grupos funcionales específicos. Para el análisis cuantitativo una de las características de un espectro de infrarrojo es que la absorción o la falta de absorción en regiones de frecuencia específica, puede correlacionarse con determinados movimientos de estiramiento y flexión. Con este sólo dato, las posibilidades de la identidad del compuesto se reduce a la comparación con un archivo de espectros de compuestos puros para su identificación.

La región de IR cercano ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) es un método muy valioso para analizar mezclas de aminas aromáticas.

La región de IR medio ($4000-1300 \text{ cm}^{-1}$), y en la región de huellas dactilares ($1300- 659 \text{ cm}^{-1}$), las bandas pueden asignarse a unidades de vibración. El intervalo intermedio de frecuencia $2500-1540 \text{ cm}^{-1}$, generalmente se denomina región insaturada. Los triples enlaces es casi lo único que aparece en esta zona.

La región entre $667-10 \text{ cm}^{-1}$ contiene las vibraciones, de flexión del carbono, nitrógeno, oxígeno y flúor con átomos de masa superior a 19 y movimientos de flexión adicionales de sistemas cíclicos o insaturados.

Las olefinas mono y tri- sustituidas dan lugar a bandas más intensas que las olefinas cis y trans di-sustituidas. Un grupo vinilo da lugar a dos bandas a unos 900 cm^{-1} y 910 cm^{-1} . La banda, $=\text{CH}_2$ (vinilideno) aparece aproximadamente en 895 cm^{-1} y es característica muy prominente del espectro. Las olefinas con di-sustituciones cis y trans absorben cerca de $685-730 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente.

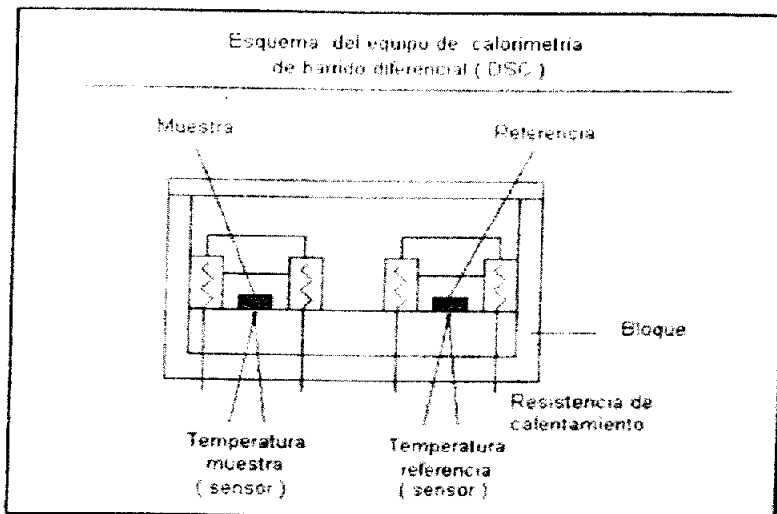
4.2.1 Análisis térmico^{11,12}

Con el análisis térmico se evalúa un parámetro físico determinado en función de la temperatura. Las herramientas más importantes para la obtención de las propiedades térmicas de los materiales incluyen: TGA, DCS, DTA, DMTA, TMA y PGC.

La TGA es una técnica para evaluar el cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura. Las medidas pueden efectuarse de dos maneras: isotérmicamente o dinámicamente. En el primer caso, la muestra se mantiene a una temperatura y se varía el tiempo y la atmósfera de prueba; en el segundo, la temperatura se va aumentando y se varía la velocidad de calentamiento, así mismo es posible cambiar la

atmósfera. El equipo consiste de un horno programable y una balanza para medir el cambio en la masa, en función del tiempo y la temperatura.

Fig. (4.1)



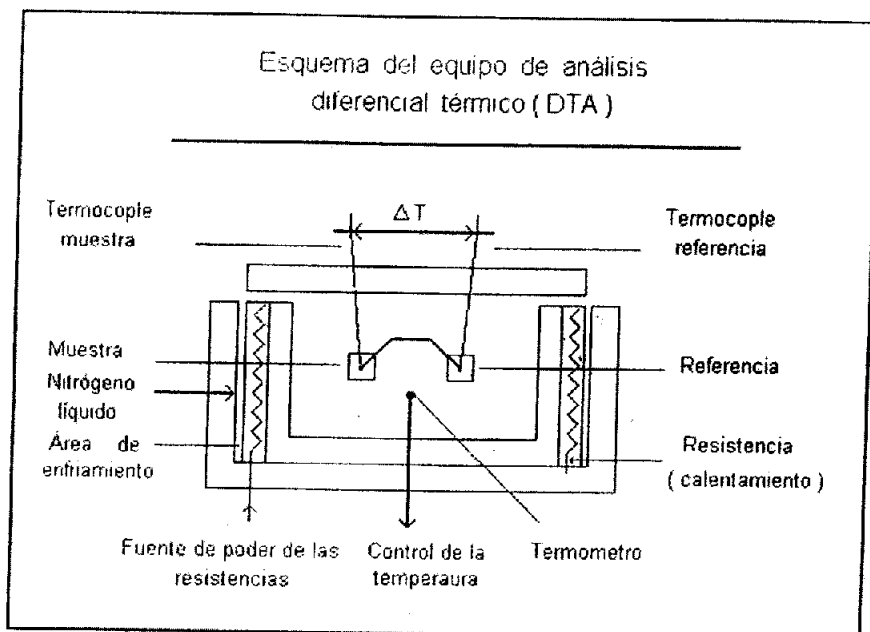
En el caso del DSC fig. (4.1) se suministra calor a la muestra para mantener a la misma temperatura que el bloque de referencia. En este caso se monitorea la cantidad de calor necesario para mantener las condiciones isotérmicas, en función del tiempo o de la temperatura. Por ejemplo, una muestra de referencia y una muestra se calientan a una velocidad determinada hasta que la muestra comienza a consumir o emitir calor. Si se trata de un suceso endotérmico la temperatura de la muestra será menor que la de referencia.

La información que se puede obtener a partir de DSC y DTA es la siguiente¹⁰:

- Calor de transición
- Calor de reacción
- Pureza de la muestra
- Diagrama de fase
- Calor específico
- Porcentaje de incorporación de una sustancia
- Velocidad de reacción
- Velocidad de cristalización o fusión
- Retención de disolventes
- Energía de activación

El DTA es una técnica en que la temperatura de una muestra, comparada con la de un material térmicamente inerte se monitorea en el tiempo como función de la temperatura del horno, de la muestra, o del material inerte, a medida que la muestra se calienta o enfría a velocidad constante, fig. (4.2)

Fig. (4.2)



Otros análisis como el TMA mide la respuesta mecánica de un polímero en función de la temperatura. Los análisis de DSC, DTA y TMA se hallan interrelacionados todos ellos con cambios de comportamiento térmico en función de la velocidad de calentamiento o del tiempo de calentamiento.

Las tendencias más recientes incluyen un mayor interés en el acoplamiento de técnicas térmicas con la combinación de métodos de ensayo como la MS, de los gases producidos por la termólisis o pirólisis de polímeros.

4.2.2 Temperatura de transición vítrea "Tg"

En el caso de los polímeros la temperatura de transición vítrea (Tg) se entiende como la temperatura abajo de la cual un determinado polímero se comporta como un material vítreo, y por encima de la misma se comporta como un material elástico; es decir es la temperatura a la cual las cadenas del polímero presentan movimiento.

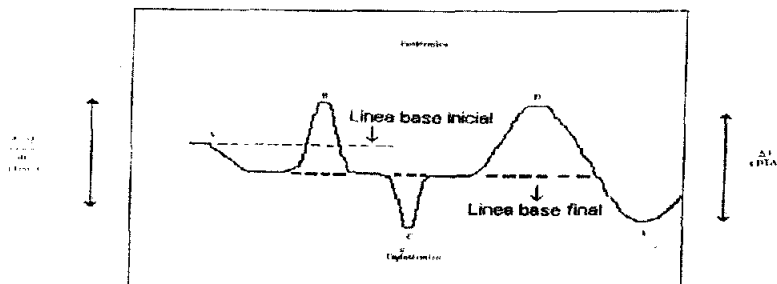
La determinación de la Tg depende tanto de la velocidad de calentamiento como de la historia térmica del material, es decir de las condiciones de la temperatura a las cuales haya sido sometida la muestra previamente. La tabla (4.1) muestra la Tg del SBR y algunas propiedades del mismo¹⁵.

Tabla (4.1) Propiedades del SBR.

Propiedad	Capacidad
Temperatura de transición vítrea (°C)	-50
Resistencia a la abrasión	Alta
Resistencia a la tensión	Alta
Resistencia al ozono	Baja

La Tg puede determinarse mediante DTA, DSC y otras técnicas asociadas que miden el área, volumen o longitud.

Termograma ideal obtenido mediante (DSC) y (DTA)



- (A) Temperatura de Transición vítrea, Tg ;
- (B) Punto de fusión, Tm;
- (C) Cristalización;
- (D) Entrecruzamiento;
- (E) Vaporización $d\Delta/dt$ = diferencial eléctrico entre la muestra y la referencia
- ΔT Diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia¹⁰.

4.2.3 Peso molecular de los polímeros

La determinación del tamaño molecular de las moléculas poliméricas es un problema muy importante, ya que define las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del polímero.

El grado de polimerización; es el número de unidades repetitivas que lo forman; esto es, el número de unidades monoméricas que se unieron para formar una cadena. El peso molecular es un criterio para determinar el tamaño de la cadena molecular, ya que a mayor peso molecular corresponde a un mayor tamaño, y el primero puede obtenerse multiplicando el grado de polimerización por el peso molecular de la unidad repetitiva.

La relación que existe entre tamaño y peso influye directamente sobre las propiedades del material, por ejemplo, al aumentar el peso molecular del polímero aumenta su viscosidad y su resistencia al agrietamiento.

En el caso de los polímeros se tiene un fenómeno que no se encuentra en los compuestos de bajo peso molecular y es que, debido al proceso estadístico que rige las reacciones de polimerización, el tamaño (y por ende el peso molecular) de las cadenas no es el mismo para todas ellas. Es decir; existen cadenas más largas y más cortas alrededor de un cierto valor, a este hecho se le conoce como heterogeneidad del tamaño molecular, por esta razón todos los polímeros sintéticos y varios naturales están constituidos por una mezcla de cadenas de diferente peso molecular, de lo anterior se desprende que cuando se habla del peso molecular de un polímero, se refiere a un valor promedio.

Las técnicas de determinación del promedio del peso molecular pueden ser sensibles al número, al peso o a la viscosidad de las moléculas en solución, proporcionando promedios numéricos (M_n), peso (M_w) o viscosimétricos (M_v), respectivamente, a continuación se analiza c/u de los diferentes promedios mencionados.

La distribución de pesos moleculares puede ser relativamente ancha, debido a la variedad en tamaños y pesos moleculares de dichas unidades de repetición. El M_n de un polímero es el producto del número medio de unidades de repetición o monómeros por el peso molecular de dichas unidades de repetición.

$$M_n = \text{Peso total de la muestra} / \text{No. de moléculas de } N_i = \frac{W}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

El M_w se determina a partir de experimentos en los que cada molécula o cadena contribuye a la medida final de acuerdo con su tamaño. El M_w es el momento del segundo orden o media cuadrática y se expresa matemáticamente como sigue:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}$$

Los valores de M_w se determinan mediante métodos de dispersión de luz y de ultracentrifugación. La elasticidad en estado fundido depende en mayor grado de M_z , la media "z" del peso molecular, que también es la medida cúbica de los pesos moleculares de un polímero polidisperso, puede obtenerse por medio de la técnica de ultracentrifugación, y se expresa matemáticamente como:

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}$$

Aunque se pueden calcular medias (z+1) y superiores del peso molecular, las más importantes son las anteriores. Puesto que M_w es siempre mayor que M_n con excepción de los sistemas monodispersos, la relación (M_w/M_n) es una medida de polidispersión y se denomina índice de polidispersión. Las relaciones entre los valores de los pesos moleculares se utilizan para tener una idea de la heterogeneidad del peso molecular en las mezclas de polímeros, la tabla (4.2) muestra algunos otros métodos típicos para determinación del peso molecular.

Tabla (4.2) Métodos para determinar el peso molecular¹⁶

Método	Tipo de peso molecular	Intervalo de pesos de aplicación
Dispersión de luz	M_w	Hasta ∞
Osmometría de membrana	M_n	$2 \times 1^4 - 2 \times 10^9$
Osmometría de fase vapor	M_n	Hasta 4000
Microscopía electrónica y de rayos X	$M_{n,w,z}$	10^2 a ∞
Método isopiésico (dest. Isotérmica)	M_n	Hasta 20000
Ebulloscopio (elevación del punto de fusión)	M_n	Hasta 40000
Crioscopia(descenso del punto de fusión)	M_n	Hasta 50000
Análisis de grupos terminales	M_n	Hasta 20000
Centrifugación		
Equilibrio de sedimentación	M_z	Hasta ∞
Modificación de Archibald	$M_{z,w}$	Hasta ∞
Metodo de Trautman	M_w	Hasta ∞

"Hasta ∞ " quiere decir que se puede determinar el peso molecular de las partículas más grandes solubles en un disolvente apropiado.

4.2.4 Cromatografía de permeación en gel

La GPC es un método que se utiliza para separar, purificar y analizar las mezclas de sustancias; se emplea principalmente en la determinación de pesos moleculares y polidispersidades. A esta técnica también se le conoce como tamices moleculares o filtración en gel, se originó en la década de 1960 con el trabajo de Moore quien en 1964 describió el procedimiento para la obtención de geles con tamaño de poro controlado; también mostró la utilidad de la técnica de separación para determinar pesos moleculares. El gel de poliestireno, que sirve de fase estacionaria tiene una gran variedad de tamaños de poro ($1.0-10^6$ nm); el proceso de separación dentro de las columnas empacadas con el material poroso es el resultado de las diferencias en tamaño y, consecuentemente, en el grado de penetración de las moléculas en solución a los poros de empaque. Las moléculas de tamaño superior al poro del gel no tienen acceso a éste y pasan a través de la columna por el espacio que ocupa el disolvente entre las partículas del empaque; las moléculas pequeñas penetran en el gel en un grado mayor o menor, dependiendo de su tamaño. Por consiguiente, las moléculas más grandes emergerán de la columna antes que las pequeñas, con lo que es posible determinar la curva de distribución de pesos moleculares de la muestra.

CAPITULO V

EXPERIMENTACIÓN

5.1 Objetivos

1. Uso del MAH como agente compatibilizador para lograr hacer miscible al hule SBR con el PET.
2. Determinación del MAH en las fases: acuosa, orgánica y gel de la mezcla SBR funcionalizado con MAH.
3. Determinación de las condiciones óptimas del procesamiento de la mezcla MAH / SBR resultante.
4. Influencia del MAH en la mezcla PET / SBR.

5.2 Reactivos y materiales

- Hidróxido de potasio (KOH), 98.0 % de pureza; Aldrich
- Alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$); J.T. Baker
- Iso propanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$); J.T. Baker
- Cloroformo (CHCl_3); J.T. Baker, tratado con pentóxido de fósforo (P_4O_{10}) para obtenerlo anhidro.
- Tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$); J.T. Baker
- Ácido clorhídrico (HCl), 37 % de pureza; Aldrich
- N,N Dimetilformamida anhidra ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$); Aldrich
- 1,2,4 Triclorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$), grado HPLC; J.T. Baker
- m-Cresol ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), grado HPLC; Aldrich
- Peróxido de Benzoilo ($\text{C}_6\text{H}_5(\text{COO})_2\text{C}_6\text{H}_5$); Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, S.A. de C.V.
- Poli (estireno-co-butadieno) (SBR)
 - Proveedor: Cia. Negromex (solprene 416)
 - Densidad: 0.919 g/cm^3
 - Bloque estirénico: 30.0 %
 - Bloque butadieno: 70.0%
 - Peso molecular promedio en peso (M_w)^{*} = 105436 g/mol
- Poli(tereftalato de etileno) (PET)
 - Proveedor: Cia. Celanese de México, S.A. de C.V. (S 416)
 - Densidad: 1.425 g/cm^3
 - Norma: ASTM D792
 - Temperatura de fusión = 240°C
 - Cristalinidad: 37.0%, determinado mediante análisis diferencial térmico (DSC)^{17,18}
 - Viscosidad intrínseca¹⁹ = 0.850 dl/g
 - Peso molecular promedio en peso (M_w)^{*} = 25997 g/mol

*Determinado experimentalmente mediante GPC en el IIM.

Determinado experimentalmente mediante GPC en el IIM.

5.3 Indicadores

*Azul de timol; Sigma de México, S.A. de C.V.

PH 1.2 – 2.8 (ácido): Rojo-amarillo

PH 8.0 –9.6 (alcalino): Amarillo-azul

* Fenoltaleína²⁰

PH 8.0 –9.6 (ácido): Incoloro

(alcalino): Rojo

5.4 Equipo

Deshumidificador: Pagani DFH, provisto de malla molecular.

Extrusor: Haake Rheocord 90 (doble husillo), husillo cónico contrarrotatorio con longitud de 331.0 mm, modelo TW 100.

Espectrofotómetro: Espectrofotómetro de IR-FT

Cromatógrafo: GPC Waters, modelo 150- CALC/ GPC.

5.5 Procedimiento

El MAH se recristalizó dos veces con cloroformo anhidro. Tanto el SBR como el PET fueron deshumidificados antes de procesarlos. La reacción de injerto se lleva a cabo mediante la formación de radicales libres generados por BPO y esfuerzos mecánicos en un extrusor el cual funciona como reactor mezclando y procesando al SBR, MAH y BPO. La cantidad de MAH, BPO y las condiciones de procesamiento de la mezcla (SBR/MAH) se determinaron experimentalmente; así como la temperatura, presión a la que se realiza la funcionalización del SBR (extrusión reactiva), las cuales son un factor importante para la obtención de una mayor y/o menor cantidad de material entrecruzado (gel).

5.6 Determinación del porcentaje de funcionalización

El SBR y SBR-g-MAH se disolvieron en tolueno; se pesó un gramo de SBR-g-MAH y se depositó en un matraz sobre 100ml de tolueno por un tiempo de tres horas con agitación continua después de este tiempo se agregaron 50 ml de agua al matraz y se calentó (aprox. 50 °C) tres horas más. Posteriormente se separan las fases (orgánica, acuosa y gel) en un embudo de separación. El contenido de MAH, en la fase orgánica se determinó por la titulación de grupos funcionales ácido carboxílico²¹ mediante el número ácido. Se tomó un volumen de 10.0 ml de la fase orgánica y se tituló inmediatamente con una disolución 0.10 N KOH/ etanol, utilizando para ello una

disolución 2.0 % (peso) azul de timol/ etanol (indicador). Al realizar la titulación de la disolución hay un vire de color amarillo a azul marino. Se agregó un exceso de 0.5 ml de KOH (0.10 N), el cual fue constante para todas las muestras; al realizar la retitulación de la disolución con una disolución 0.050 N HCl iso-propanol, el color de la disolución vira de azul marino a amarillo. El número ácido y el porcentaje de MAH en la muestra se determinó mediante la siguiente expresión²².

$$No.Acido \left(\frac{mg_KOH}{g_Polimero} \right) = (ml_KOH)(N_KOH) \left(\frac{56.1}{g_Polimero} \right)$$

$$MAH(\%) = No.Acido \left(\frac{98}{2(561)} \right)$$

5.6.1 Porcentaje de funcionalización en fase orgánica

Datos:

Fase Orgánica

Muestra	Cant. de hule (SBR) (g)	Cant. BPO (%)	Volumen muestra (ml)	Volumen de KOH gastados (ml)	Volumen de HCL gastados (ml)
1	460.5	0.0	10	0.60	0.72

- Cálculo de volumen de KOH _{total} (mililitros totales)

$$ml_KOH_{total} = (ml_KOH) - \left(\frac{1}{2} \right) (ml_HCl)**$$

$$ml_KOH_{total} = (0.6) - \left(\frac{1}{2} \right) (0.72)$$

$$ml_KOH_{total} = 0.24ml \quad (\text{Volumen de la muestra} = 10 ml)$$

$$ml_KOH_{total} = 2.40ml = 2.40 \times 10^{-3} lts_KOH \quad (\text{Volumen de la muestra total} = 100 ml)$$

- Cálculo del número de ácido

$$No.Acido \left(\frac{mg_KOH}{g_Polimero} \right) = (ml_KOH)(N_KOH) \left(\frac{56.1}{g_Polimero} \right)$$

**Se divide por dos, debido a que se gasta el doble de volumen HCl (concentración).

$$No.Acido = 2.4 \times 10^{-3} \text{ lts} \left(\frac{0.1 \text{ eq}}{\text{lts}} \right) \left(\frac{56.1 \text{ g}_{KOH}}{\text{eq}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mg}_{KOH}}{\text{g}_{KOH}} \right) \left(\frac{1}{\text{g}_{Polimero}} \right)$$

$$No.Acido = \frac{13.464 \text{ mg}_{KOH}}{\text{g}_{Polimero}}$$

- **Cálculo del (%) MAH que reacciona en la muestra**

$$MAH(\%) = No.Acido \left(\frac{98}{2(561)} \right)$$

$$MAH(\%) = \left(\frac{13.464 \text{ mg}_{KOH}}{\text{g}_{Polimero}} \right) \left(\frac{98 \text{ g}}{\text{eq}} \right) / \left(\left(\frac{2 \times 56.1 \text{ g}}{\text{eq}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mg}_{KOH}}{\text{g}_{KOH}} \right) \right)$$

$$MAH(\%) = (0.01176)(100)$$

$$MAH = 1.176\% \quad (\text{En un gramo de polimero})$$

Si nos referimos a cantidades totales:

$$MAH(\%) = \frac{((1.176)(\text{masa}_{huleSBR}))}{\text{Masa}_{MAH}}$$

$$MAH = 1.176 \left(\frac{460.5 \text{ g}_{huleSBR}}{9.20 \text{ g}_{MAH}} \right) = 58.864\%$$

5.6.2 Cálculo de MAH en fase acuosa

Datos:

Fase Acuosa

Muestra	Cant. hule (g)	Cant. MAH (g)	Volumen muestra (ml)	Volumen de KOH gastados (ml)	Volumen de HCL gastados (ml)
1	460.5	9.20	10	0.65	0.93

- **Cálculo del número de moles de KOH reales**

η_{KOH} = Moles de hidróxido de potasio.

$$\eta_{KOH} = (ml_{KOH})(Molaridad_{KOH}) - (ml_{HCl})(Molaridad_{HCl})^{***}$$

$$\eta_{KOH} = \left[(0.65ml_{KOH}) \left(\frac{0.1mol}{1000ml} \right) \right] - \left[(0.93ml_{HCl}) \left(\frac{0.05mol}{1000ml} \right) \right]$$

$$\eta_{KOH} = 18.5 \times 10^{-6} \text{ moles} \quad (\text{En muestra de 10 ml})$$

$$\eta_{KOH} = 92.5 \times 10^{-6} \text{ moles} \quad (\text{En muestra total de 50 ml})$$

- **Cálculo de la masa de KOH en la muestra acuosa**

$$M_{KOH} = \text{Peso}_{molecular}$$

$$m_{KOH} = \eta_{KOH}(M_{KOH})$$

$$m_{KOH} = 92.5 \times 10^{-6} \text{ moles}_{KOH} \left(\frac{56.10g_{KOH}}{\text{moles}} \right)$$

$$m_{KOH} = 5.18925 \times 10^{-3} g_{KOH} \quad (\text{En muestra total de 50 ml})$$

- **Cálculo de la masa de MAH en la fase acuosa**

$$m_{MAH_{fase_{acuosa}}} = m_{KOH} \left(\frac{\frac{98g}{eq}}{(2) \left(\frac{56.1g}{eq} \right)} \right)$$

$$m_{MAH_{fase_{acuosa}}} = 5.18925 \times 10^{-3} g_{KOH} \left(\frac{\left(\frac{98g}{eq} \right)}{(2) \left(\frac{56.1g}{eq} \right)} \right)$$

*** Haciendo referencia en este caso Normalidad = Molaridad

$$m_{MAH_{fase_acuosa}} = 4.5325 \times 10^{-3} g_{MAH} \quad (\text{En la fase acuosa}).$$

Considerando que parte del MAH se encuentra en la fase orgánica (injerto), es necesario hacer la contribución de MAH de ésta fracción y posteriormente restarla del total del MAH agregado; para obtener así la fracción en la fase gel.

5.6.3 Cálculo de la masa de MAH que reacciona con KOH

Debido a que sabemos el número ácido; el cual representa el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los grupos ácidos presentes en un gramo de polímero (SBR)²³.

$$m_{MAH_{reacciona\ KOH}} = m_{KOH} \left(\frac{\frac{98g}{eq}}{(2) \left(\frac{56.1g}{eq} \right)} \right)$$

$$m_{MAH_{reacciona\ KOH}} = 13.464 \times 10^{-3} g \left(\frac{\frac{98g}{eq}}{(2) \left(\frac{56.1g}{eq} \right)} \right)$$

$$m_{MAH_{reacciona\ KOH}} = 11.76 \times 10^{-3} g_{MAH}$$

$$m_{MAH_{total}} = m_{MAH_{fase_organica}} + m_{MAH_{fase_acuosa}}$$

$$m_{MAH_{total}} = 11.76 \times 10^{-3} g + 4.5325 \times 10^{-3} g$$

$$m_{MAH_{total}} = 16.2925 \times 10^{-3} g_{MAH}$$

5.6.4 Masa de MAH que reacciona en el gel

$$m_{GEL} = \left(\frac{Cantidad_{MAH}}{Cantidad_{huleSBR}} \right) - m_{MAH_{total}}$$

$$m_{GEL} = \left(\frac{9.2g_{MAH}}{460.5g_{huleSBR}} \right) - 16.2925 \times 10^{-3} g_{MAH}$$

$$m_{GEL} = 3.6857 \times 10^{-3} g_{MAH} \quad (\text{Cantidad de MAH en el GEL})$$

5.6.5 Cálculo del porcentaje de material entrecruzado (gel)

$$GEL(\%) = m_{GEL} \left(\frac{\text{Cantidad}_{huleSBR}}{\text{Cantidad}_{MAH}} \right) (100)$$

$$GEL(\%) = 3.6857 \times 10^{-3} g_{MAH} \left(\frac{460.5g_{huleSBR}}{9.2g_{MAH}} \right) (100)$$

$$GEL = 18.413\%$$

En las tablas A.1, A.2, y A.3 del anexo "A" se muestran los datos correspondientes para c/u de las muestras analizadas así como los resultados del número ácido, % MAH en la fase orgánica, fase acuosa y fase gel (SBR entrecruzado).

5.7 Efecto del MAH en la funcionalización del SBR

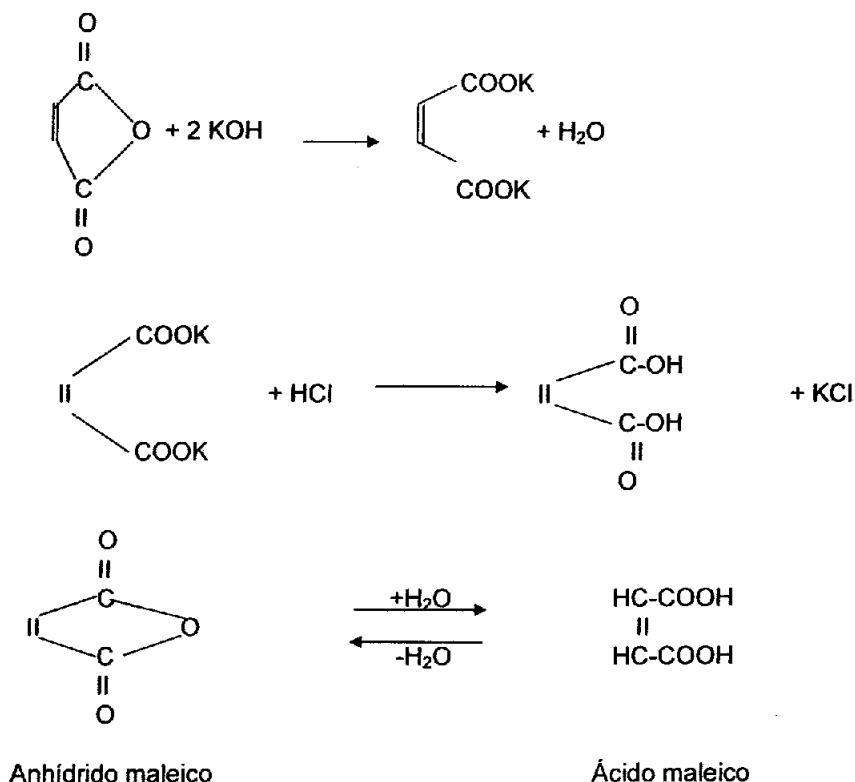
El MAH es el agente compatibilizador en la mezcla del SBR-g-MAH y PET, para evitar la formación de dos fases debido a la inmiscibilidad (el SBR es un polímero no polar mientras que el PET es polar, es decir existe incompatibilidad química) que existe entre los polímeros.

La cantidad de MAH, así como la del BPO para la funcionalización del hule tiene repercusiones favorables y desfavorables en la formación de mayor o menor cantidad de material entrecruzado (gel). La funcionalización del SBR se realizó mediante extrusión reactiva utilizando el BPO como iniciador de la reacción por radicales libres este sufre una ruptura homolítica formando dos radicales (2 R•); estos radicales libres son los causantes de la formación de centros activos en el SBR debido al rompimiento de la doble ligadura. Este macroradical reacciona químicamente con el MAH injertándose en la matriz del hule, simultáneamente se forma el entrecruzamiento del SBR; esta reacción es la unión de dos macroradicales que reaccionan entre sí. El termino de la reacción por radicales libres involucra la formación del hule injertado y la formación del gel.

La reacción del MAH injertado en la cadena polimérica fue valorada con KOH 0.5 M / etanol (se agregó un exceso de 0.50 ml de KOH para asegurar que se tiene sobresaturada la disolución y que se encuentra entonces abierto ya el anillo del MAH totalmente) y HCL 0.05M / isopropanol en la retitulación de la disolución; con la retitulación lo que se esta valorando es sólo el exceso de KOH adicionado a la disolución, en la figura 5.1 se muestra la reacción del KOH y HCl al ser valorada la muestra problema.

Como se observa en la reacción (nucleofílica) se necesitan dos equivalentes de KOH por cada equivalente de MAH para poder valorar la muestra, rompiendo así el anillo del MAH, al retitular con HCl se forma el correspondiente ácido (ácido maleico). Es importante que el MAH adicionado al SBR este lo más seco posible ya que si esta húmedo se forma el correspondiente ácido además de la degradación del material.

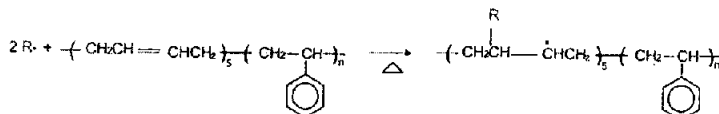
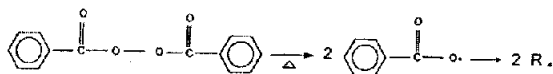
Fig . 5.1 (Abertura del anillo maleico y formación del ácido maleico)



La reacción reversible se da a la temperatura de 138 ° C²⁴.

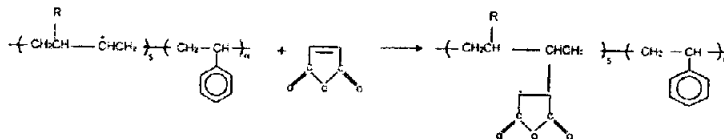
V.8 Reacción por radicales libres (en la cadena principal)

Inicio :



SBR

Propagación :

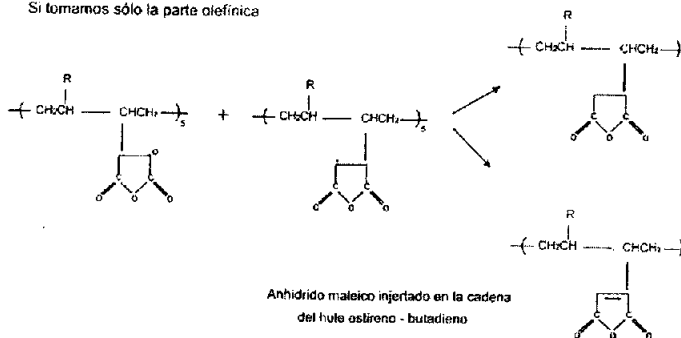


Macroradical

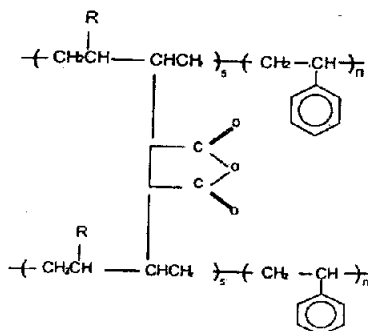
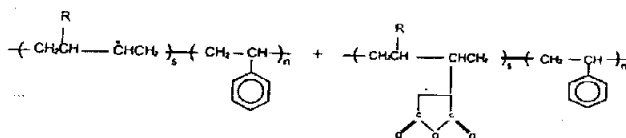
Anhidrido maleico

Radical injertado

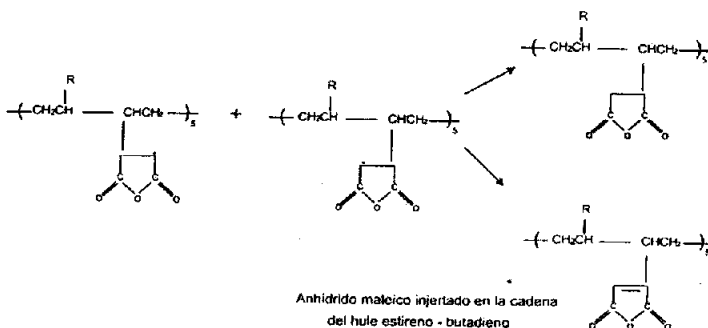
Si tomamos sólo la parte olefínica



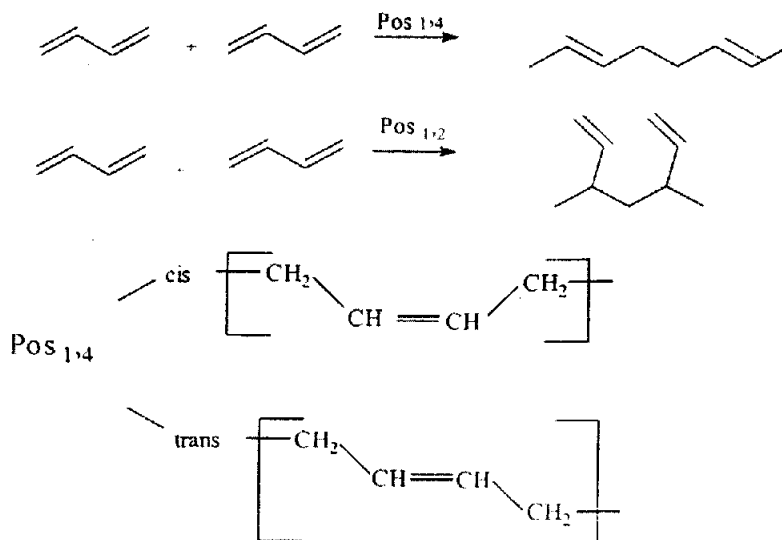
Fin de reacción :



Entrecruzamiento
(Formación de gel)



Se toma en consideración que el SBR, tiene ramificaciones debidas principalmente a la forma en que se produce y que además estas ramificaciones son grupos vinilos, se puede decir que la polimerización del butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) por via aniónica puede ser por la adición en la posición 1,4 o en la posición 1,2. Con la adición en 1,4 se obtiene polibutadieno lineal (cis o trans) y en la adición 1,2 se obtiene polibutadieno con ramificaciones de grupos vinilo²⁵.



El SBR presenta entonces una mezcla de polibutadieno tanto lineal como ramificado y por lo tanto el injerto MAH puede producirse en la cadena lineal o en la cadena con grupos vinilo. Como los grupos vinilo están más expuestos al ataque químico (**Efecto Estérico**), es posible que la cadena vinílica este más injertada que la cadena principal del polímero.

Una vez obtenido el número ácido y el porciento de MAH que reaccionó en el SBR, se procedió a determinar las **moles de MAH / moles de butadieno** y **moles de MAH / moles de BPO** que reaccionan en él mismo; la determinación se cálculo de la siguiente manera:

5.9 Cálculo de la razón (mol MAH / mol butadieno) & (mol MAH / mol BPO)

Se toma en cuenta que el porcentaje de estireno en el SBR es del 30%, calculando el número de moles de butadieno utilizadas como:

Datos:

Muestra 5

Cantidad de SBR utilizados:	150 g
Cantidad de MAH:	3.0 g
Cantidad de BPO:	3.0 % de MAH
Peso molecular del butadieno:	54.0 g/mol
Peso molecular del estireno:	104.0 g/mol
Peso molecular del MAH:	98.0 g/mol
Peso molecular del BPO:	242.0 g/mol
Peso molecular del SBR:	105436 g/mol (Det. experimentalmente, IIM)

Nomenclatura utilizada:

$$N_{butadieno} = \left(\frac{(\text{Peso}_{SBR}) - (\text{Peso}_{Estireno})}{54 \text{ g/mol}} \right)$$

$$N_{butadieno} [=] \text{mol}$$

$$N_{MAH} = \left(\frac{\text{Peso}_{MAH}}{98 \text{ g/mol}} \right)$$

$$N_{MAH} [=] \text{mol}$$

El número de moles de MAH que reaccionaron se define como:

$$N_{MAH_reacciona} = N_{MAH} (\%MAH)_{reacciona}$$

La eficiencia del injerto se define como:

$$(\%MAH)_{injerto} = \left(\frac{N_{MAH_reacciona}}{N_{butadieno}} \right) 100$$

Las moléculas injertadas de MAH por molécula de BPO adicionado se calcula como:

$$N_{BPO_adicionado} = \left(\frac{(\text{Peso}_{MAH})(\%BPO)}{242 \text{ g/mol}} \right)$$

$$N_{BPO_adicionado} [=] \text{mol}$$

$$\text{Por tanto las moléculas injertadas/BPO} = \left(\frac{N_{MAH_reacciona}}{N_{BPO_adicionado}} \right)$$

- Cálculos (Muestra: 5, condiciones : 30 RPM y 3% BPO/MAH):

Cálculo de moles de butadieno:

$$N_{butadieno} = \left(\frac{(\text{Peso}_{SBR}) - (\text{Peso}_{Estireno})}{54 \text{ g/mol}} \right)$$

$$N_{butadieno} = \left(\frac{(150 \text{ g}_{SBR}) - (150 \text{ g}_{Estireno}(0.30))}{54 \text{ g/mol}} \right)$$

$$N_{butadieno} = 1.944 \text{ mol}$$

Cálculo de moles de Anhídrido Maleico:

$$N_{MAH} = \left(\frac{\text{Peso}_{MAH}}{98 \text{ g/mol}} \right)$$

$$N_{MAH} = \left(\frac{3.0 \text{ g}_{MAH}}{98 \text{ g/mol}} \right)$$

$$N_{MAH} = 0.030612 \text{ mol}$$

Cálculo de moles de Anhídrido Maleico que reaccionan:

$$N_{MAH_reacciona} = N_{MAH} (\%MAH)_{reacciona}$$

$$(\%MAH)_{reacciona} = 0.4198 \quad (\text{Ver tabla A.3 en Anexo "A"; muestra 5, "fase orgánica"})$$

$$N_{MAH_reacciona} = 0.030612 \text{ mol}(0.4198)$$

$$N = 0.0128509 \text{ mol } _ \text{MAH}_{\text{reacciona}}$$

Cálculo de eficiencia de injerto:

$$(\%) \text{MAH}_{\text{injerto}} = \left(\frac{N_{\text{MAH}_{\text{reacciona}}}}{N_{\text{butadieno}}} \right) 100$$

$$(\%) \text{MAH}_{\text{injerto}} = \left(\frac{0.0128509 \text{ mol } _ \text{MAH}_{\text{reacciona}}}{1.944 \text{ mol } _ \text{Butadieno}} \right) 100$$

$$\text{MAH}_{\text{injerto}} = 0.6609\%$$

Cálculo de moléculas injertadas de MAH por molécula de BPO:

$$N_{\text{BPO}_{\text{adicionado}}} = \left(\frac{(\text{Peso } _ \text{MAH})(\% \text{BPO})}{242 \text{ g / mol}} \right)$$

$$N_{\text{BPO}_{\text{adicionado}}} = \left(\frac{(3.0 \text{ g } _ \text{MAH})(0.03)}{242 \text{ g / mol}} \right)$$

$$N_{\text{BPO}_{\text{adicionado}}} = 3.719 \times 10^{-4} \text{ mol } _ \text{BPO}$$

$$\text{Moléculas injertadas / BPO} = \left(\frac{N_{\text{MAH}_{\text{reacciona}}}}{N_{\text{BPO}_{\text{adicionado}}}} \right)$$

$$\text{Moléculas injertadas / BPO} = \left(\frac{0.0128509 \text{ mol } _ \text{MAH}_{\text{reacciona}}}{3.719 \times 10^{-4} \text{ mol } _ \text{BPO}} \right)$$

$$\text{Moléculas injertadas / BPO} = 34.55$$

CAPITULO VI

RESULTADOS

6.1 Tabla de resultados

Los datos para la obtención de los resultados que se muestran en la tabla 6.1 se encuentran reportados en el anexo "A" (tablas A1, A2 & A3). La tabla 6.1 muestra los resultados para las muestras 4-15, en ellas se muestra la cantidad (%) MAH que reacciona en el hule SBR funcionarizado, número ácido, etc.

El análisis de los datos y resultados para las muestras 1-3 se indican más adelante, debido a que estos experimentos fueron realizados para ver el efecto del incremento de BPO. Para los casos de las muestras 16-22 se analiza de igual manera el efecto de la adición de la dimetilformamida (DMF), la cual actúa como un agente inhibidor y/o retardante de la reacción por radicales libres.

Tabla 6.1 Resultados

A		B	C	D	E
Condiciones de procesamiento		Número ácido (mg/hule)	(%) MAH reacciona	Moles de MAH / moles de butadieno (%)	Moles de MAH/moles de BPO
RPM	% BPO/MAH				
30	0	9.82	42.90	0.6754	0
30	3	9.61	41.98	0.6609	34.55
30	7	10.80	47.16	0.7424	16.64
30	10	8.63	37.69	0.5934	9.308
70	0	8.70	37.99	0.5980	0
70	3	8.84	38.61	0.6078	31.78
70	7	10.80	47.16	0.7429	16.64
70	10	10.10	44.12	0.6947	10.89
100	0	9.96	43.51	0.6849	0
100	3	11.86	51.78	0.8153	42.62
100	7	9.54	41.65	0.6557	14.70
100	10	10.60	46.27	0.7284	11.42

A: velocidad de husillo empleada en el injerto de MAH sobre el hule y cantidad de peróxido de benzoilo con respecto al peso de MAH adicionado.

B: miligramos de KOH para titular 1.0g de hule injertado con MAH.

C: porcentaje de MAH que reacciona en la fase orgánica del total de MAH adicionado.

D: porcentaje de injerto de anhídrido maleico en el hule.

E: moléculas injertadas de anhídrido maleico por molécula de peróxido de benzoilo adicionado.

La columna "E" de la tabla 6.1 muestra que al incrementar la cantidad de BPO, el número de moléculas injertadas de MAH disminuye, observamos también que las mayores cantidades de injerto para las tres diferentes velocidades de procesamiento (30,70 y 100 RPM) fue de 3.0 % de BPO con respecto al peso de MAH. Esto es un indicativo de que la mayor cantidad a utilizar de BPO es 3.0%

La columna "D" muestra el porcentaje de butadieno (cadena principal y/o porcentaje de grupos vinilo) que fueron injertados con MAH suponiendo que sólo una molécula de MAH se injerta en un doble enlace (no hay homopolimerización del MAH)^{26,27}.

Para saber de que forma influía la cantidad de MAH en la funcionalización del SBR se realizó el estudio, obteniéndose los siguientes resultados fig. 6.1

Datos:

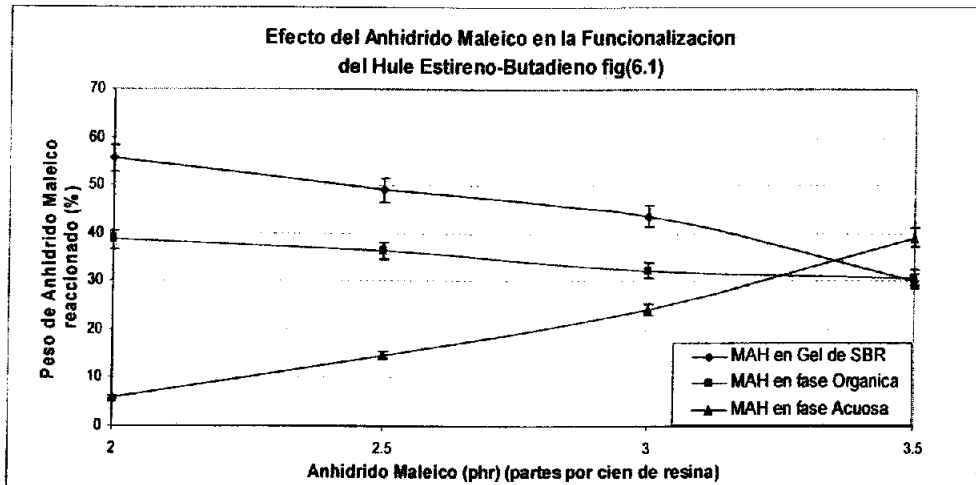
Velocidad de husillo: 70 RPM

Temperatura: 160 C

Muestra	Cant. Hule (SBR) (g)	Cant. MAH (phr)	Cant. BPO (%)
9	150	2.0	3
16	100	2.5	3
17	100	3.0	3
18	100	3.5	3

Resultados:

Muestra	MAH en fase Orgánica (%)	MAH en fase Acuosa (%)	MAH en fase Gel (%)
9	38.611	5.819	55.570
16	36.260	14.723	49.017
17	32.258	24.112	43.630
18	30.800	39.044	30.156



SBR funcionalizado: 70 RPM

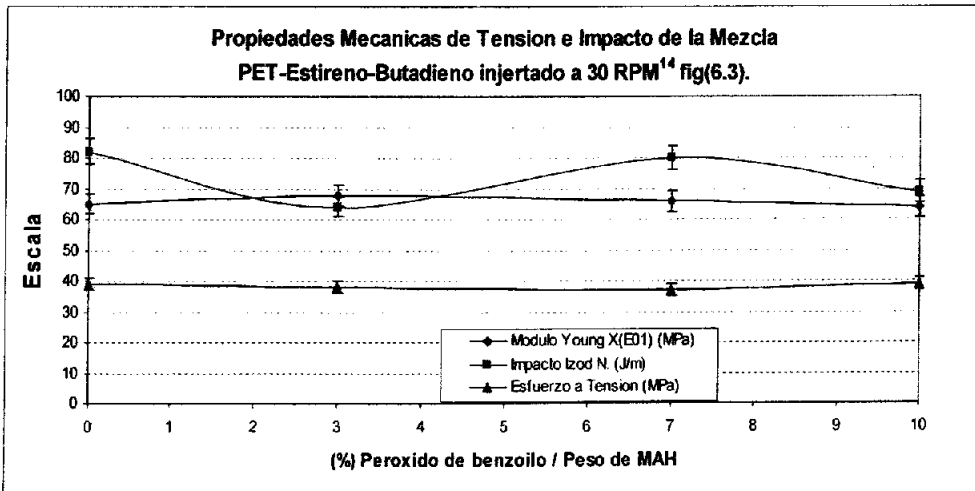
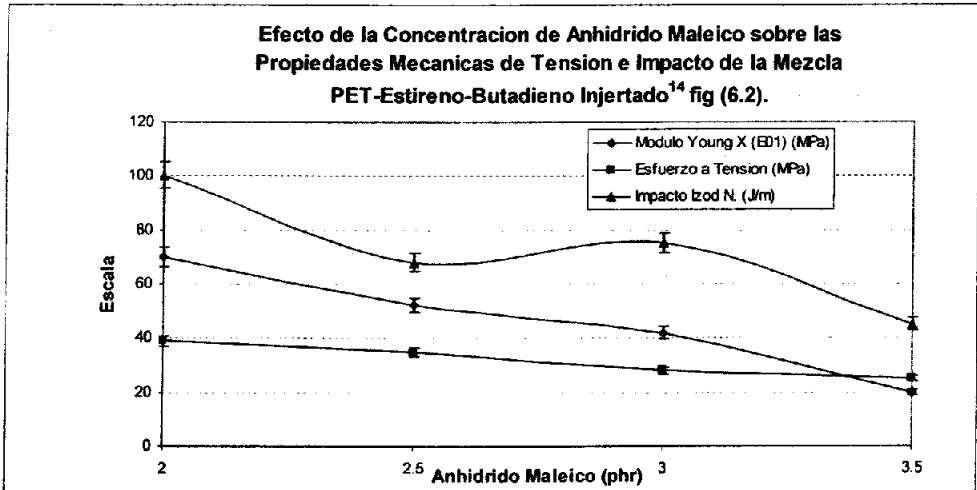
3% BPO/MAH

Temperatura funcionalización: 160 °C

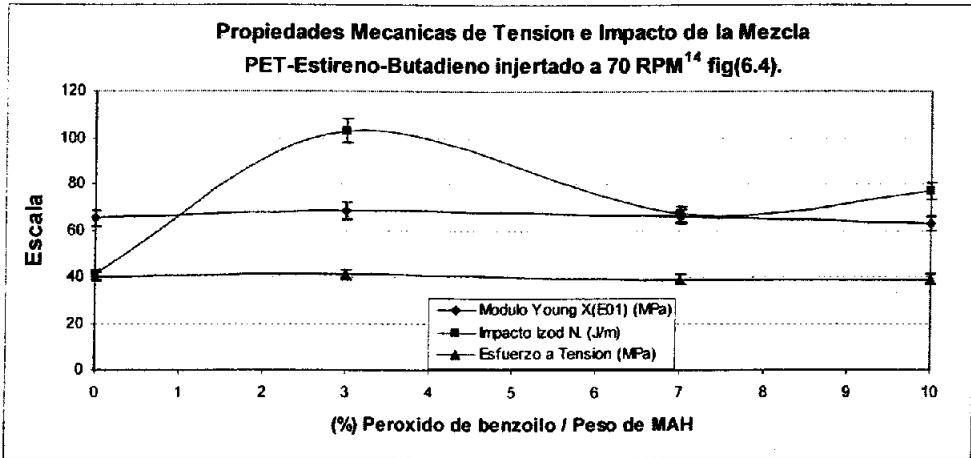
El efecto de la concentración de MAH en la funcionalización del SBR nos muestra dos zonas de predominio:

- A mayor concentración de MAH (3.5 phr) se tiene una reducción de material entrecruzado.
- En el otro extremo del gráfico (2.0 phr) se tiene que existe mayor cantidad de material entrecruzado que hule SBR injertado con MAH; lo que repercute en la compatibilidad química de los dos polímeros en la mezcla (PET & SBR-g-MAH).

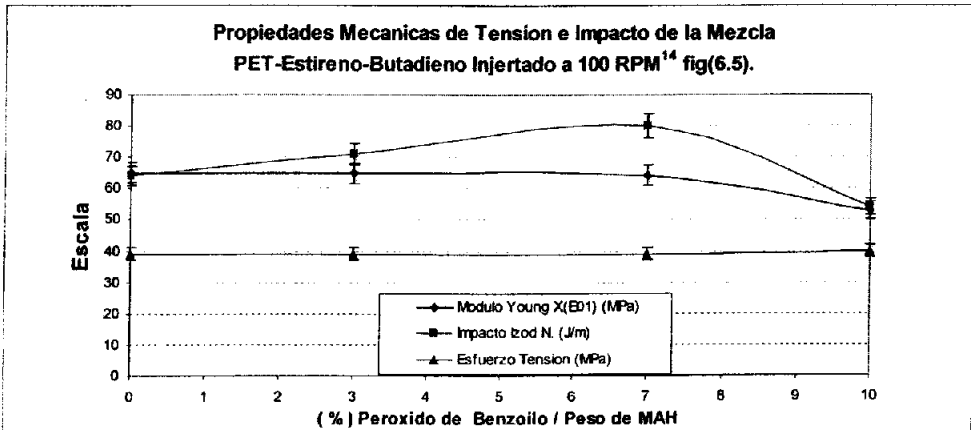
Para determinar los efectos del MAH en la mezcla PET-SBR-g-MAH, se realizó un estudio simultáneo¹⁴ de las propiedades mecánicas a diferentes condiciones de procesamiento y concentración de MAH, obteniéndose los siguientes resultados fig. (6.2, 6.3, 6.4 y 6.5).



Extrusión PET-SBR: 50 PRM
 Contenido SBR: 10 phr
 Velocidad de inyección: 85 mm/s



Extrusión PET-SBR: 50 PRM
 Contenido SBR: 10 phr
 Velocidad de inyección: 85 mm/s



Extrusión PET-SBR: 50 PRM
 Contenido SBR: 10 phr
 Velocidad de inyección: 85 mm/s

Los gráficos 6.3, 6.4 y 6.5 están referidos a las siguientes condiciones de procesamiento:

Mezcla: PET-SBR-g-MAH

Extrusión PET-SBR: 50 PRM

Contenido SBR: 10 phr

Velocidad de inyección: 85 mm/s

Lo que se varió en estos estudios fue la velocidad de procesamiento (RPM) de la mezcla (funcionalización) SBR-g-MAH, las cuales fueron: 30, 70 y 100 RPM como se indica en los gráficos además de la concentración de MAH.

Del análisis de los gráficos se puede decir en cuanto a las propiedades mecánicas (impacto):

- La concentración óptima de MAH en la mezcla polimérica PET como matriz con el SBR-g-MAH corresponde a 2.0 phr y 3.0 % BPO, respecto al peso del MAH.
- Se tienen los mejores resultados a una velocidad de procesamiento de 70 RPM, en cual se obtiene un esfuerzo al impacto de aprox. 105 J/m.

6.2 Efecto del BPO en la funcionalización del SBR

Se analizó el efecto que tiene el BPO en la generación de radicales libres en la funcionalización del SBR, teniendo como principal consecuencia la mayor y/o menor cantidad de material entrecruzado. Se agregaron diferentes concentraciones de BPO (0.0 % 10.0% y 100.0%) para determinar el efecto que tendría éste en el SBR; la cantidad de BPO está referida a la cantidad del MAH (% peso) fig. (6.6).

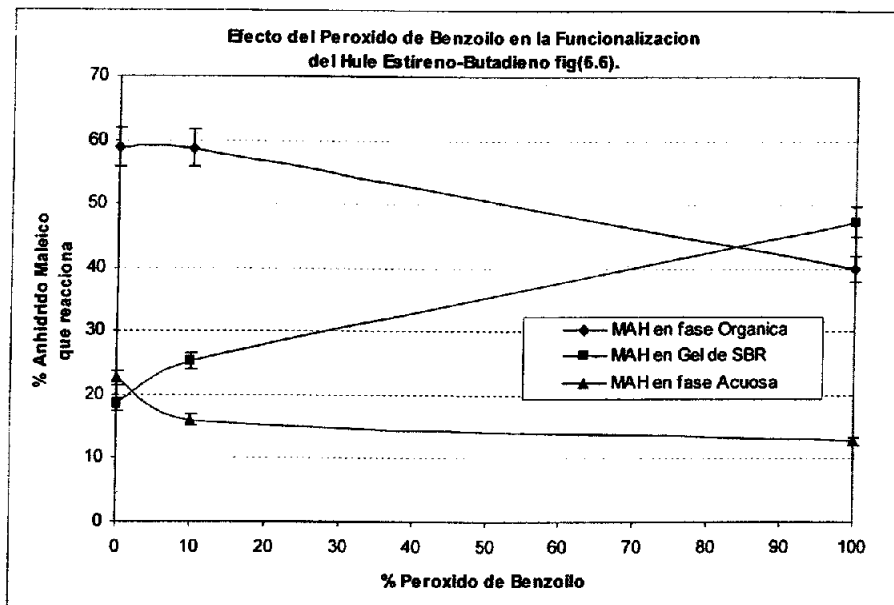
Datos:

Muestra	Cant. Hule (SBR) (g)	Cant. MAH ^(a) (g)	Cant. BPO (g)	Cant. BPO (%)
1	460.5	9.20	0.00	0
2	457.0	9.10	0.91	10
3	452.6	9.05	9.05	100

Con los datos de las tablas del anexo "A" (A.1, A.2 & A3) se obtuvieron los siguientes resultados:

(a) La cantidad de MAH también se puede referir en función de phr (partes de MAH por cada 100 partes de SBR).

Muestra	MAH en fase Orgánica (%)	MAH en fase acuosa (%)	MAH en fase gel (%)
1	58.864	22.723	18.413
2	58.750	16.032	25.218
3	39.845	12.805	47.350



Observaciones:

1. En el intervalo de 0-10 % BPO existe el mayor porcentaje de MAH injertado en el SBR (fase orgánica); siendo uno de nuestros propósitos debido a que tiene mayor compatibilidad química (miscibles) en la mezcla.
2. Se tiene prácticamente el mismo porcentaje de MAH injertado con y en ausencia de BPO.

En cuanto al material entrecruzado se observa que aumenta de manera proporcional a la concentración de BPO afectando la compatibilidad de la mezcla. Para saber realmente si es necesario el BPO en la funcionalización de SBR; se realizaron nuevos experimentos en el intervalo antes mencionado a diferentes condiciones de procesamiento (30, 70 y 100 RPM), obteniéndose los siguientes resultados fig. (6.7, 6.8, 6.9).

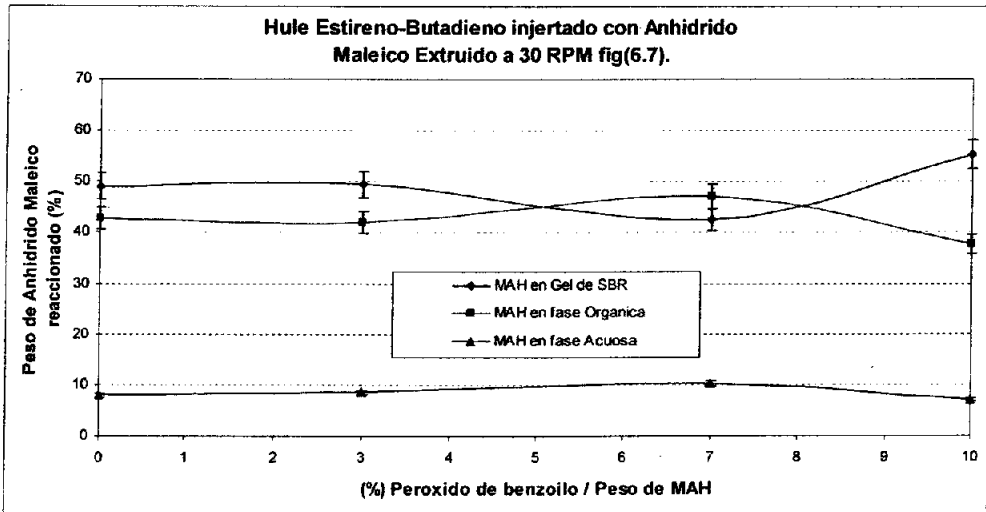
Datos:

Velocidad del Husillo: 30 RPM

Muestra	Cant. Hule (SBR) (g)	Cant. MAH (g)	Cant. BPO (%)
4	150	3	0
5	150	3	3
6	150	3	7
7	150	3	10

Resultados: 30 RPM

Muestra	MAH en fase Orgánica (%)	MAH en fase acuosa (%)	MAH en fase gel (%)
4	42.901	7.967	49.131
5	41.980	8.580	49.437
6	47.162	10.289	42.549
7	37.692	7.044	55.265



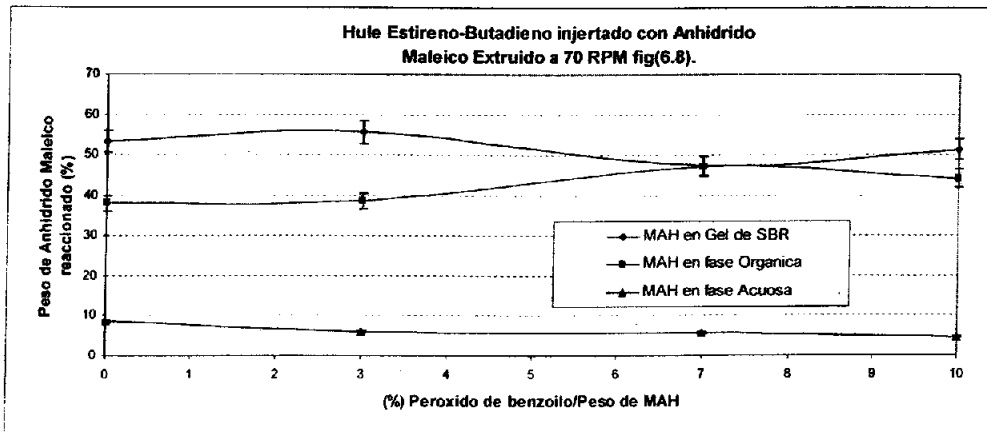
Datos:

Velocidad de husillo: 70 RPM

Muestra	Cant. Hule (SBR) (g)	Cant. MAH (g)	Cant. BPO (%)
8	150	3	0
9	150	3	3
10	150	3	7
11	150	3	10

Resultados: 70 RPM

Muestra	MAH en fase Orgánica (%)	MAH en fase acuosa (%)	MAH en fase gel (%)
8	37.990	8.580	53.420
9	38.611	5.819	55.570
10	47.162	5.542	47.296
11	44.127	4.594	51.270



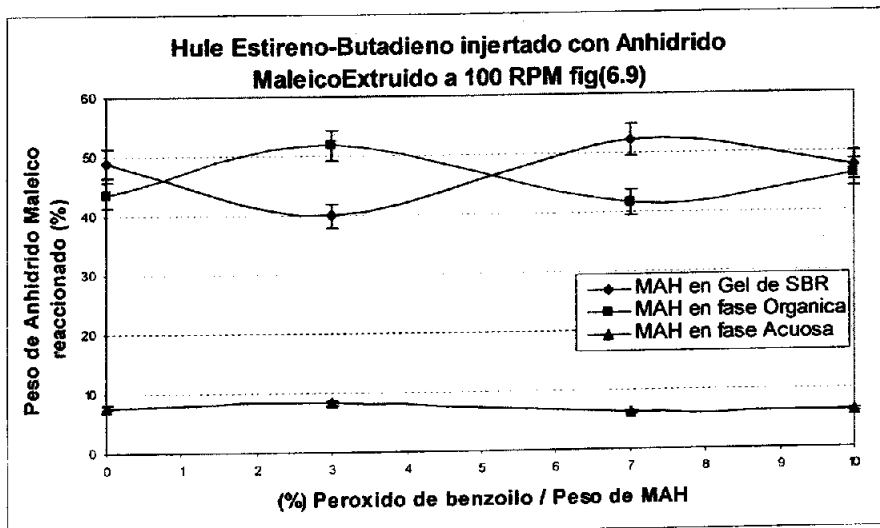
Datos:

Velocidad de husillo: 100 RPM

Muestra	Cant. Hule (SBR) (g)	Cant. MAH (g)	Cant. BPO (%)
12	150	3	0
13	150	3	3
14	150	3	7
15	150	3	10

Resultados: 100 RPM

Muestra	MAH en fase Orgánica (%)	MAH en fase acuosa (%)	MAH en fase gel (%)
12	43.510	7.660	48.820
13	51.788	8.269	39.944
14	41.650	6.151	52.194
15	46.272	6.125	47.603



- Observaciones:

1. La funcionalización del SBR extruido a 30 RPM no presenta cambios con respecto al porcentaje de MAH que reacciona en el SBR (en fases orgánica y gel), lo cual nos indica que es lo mismo la funcionalización del SBR con la generación de radicales libres a partir del BPO o sin la existencia del mismo (generación de radicales mediante esfuerzos mecánicos).
2. El SBR extruido a 100 RPM muestra un ligero incremento de MAH en la fase orgánica en el intervalo de 0.0-3.0% de BPO, con disminución de material entrecruzado; mientras que para el material extruido a 70 RPM tenemos lo contrario, e.i, mayor cantidad de material entrecruzado en el mismo intervalo.

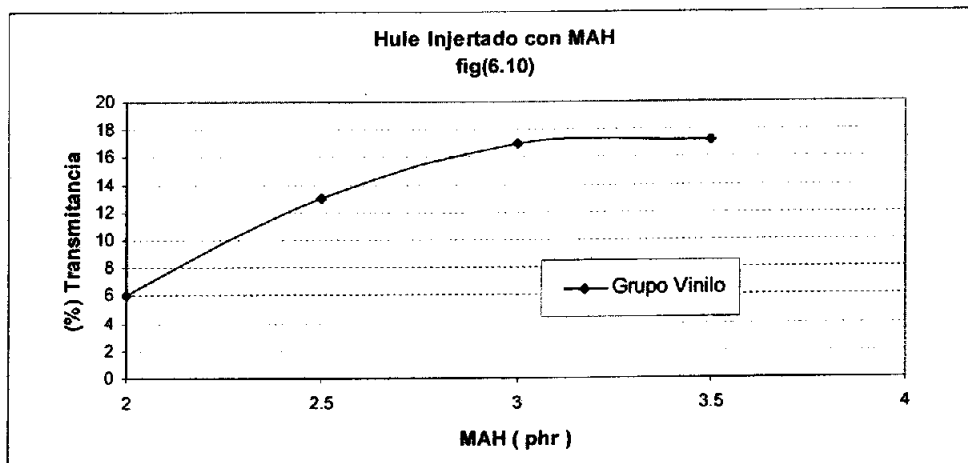
Debido a las variaciones obtenidas para cada muestra a las diferentes condiciones de procesamiento, no se puede aun determinar si es o no recomendable el uso del peróxido de benzoilo en la funcionalización del SBR como iniciador de la reacción por radicales libres; pero se puede asegurar con un cierto grado de incertidumbre que la cantidad de BPO óptima esta en el intervalo de 0-3.0 % de BPO/ peso de MAH debido a que en este intervalo se tiene el mayor porcentaje de MAH tanto en la fase orgánica como en el gel.

6.3 Análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR)

Se empleo espectroscopia de IR para determinar los cambios en la concentración de grupos funcionales que se encuentran en la muestra²⁸ (película de SBR y SBR-g).

Las muestras se prepararon utilizando como disolvente tolueno (aprox. 3.0 ml de tolueno); se tomó en consideración que las películas de SBR y SBR-g-MAH son homogéneas (son del mismo espesor). Una vez obtenido el correspondiente espectro IR (% transmitancia), se midió la diferencia de tamaños de las bandas de interés.

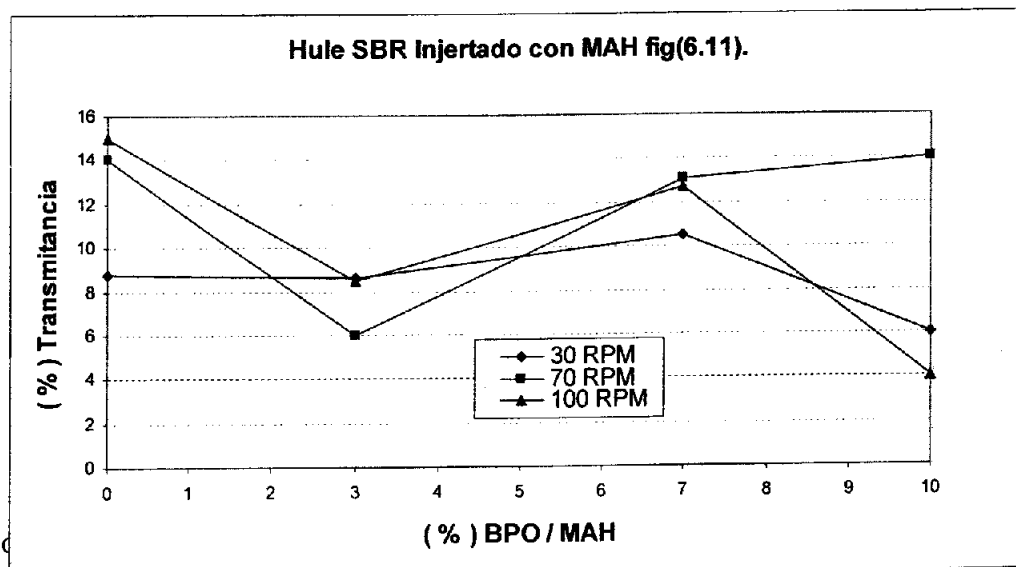
Los espectros de IR del SBR y SBR-g-MAH muestran un pico bien definido por la presencia de grupos vinilo en 968 cm^{-1} . Por el cambio en este pico se puede valorar el injerto de MAH en está posición en la fig. (6.10) se presenta el porcentaje de transmitancia del pico correspondiente al grupo vinilo en función de la concentración de MAH en el SBR.



Velocidad funcionalización: 70 RPM y 3% BPO/MAH

Se observa que a mayor (%) transmitancia aumenta la cantidad de grupos vinilo inyectados en el hule SBR, es decir, teniendo un punto mínimo en 2.0 phr de MAH en el cual se obtienen los mejores resultados en cuánto a compatibilidad química y por ende mejores propiedades en la prueba de resistencia a impacto.

En la fig. (6.11) se muestran los resultados obtenidos en por ciento de transmitancia por análisis de IR respecto al grupo vinilo en función de la concentración de BPO con 2.0 phr de MAH a diferentes velocidades de extrusión para el injerto del MAH en el SBR.



Como muestran los resultados, para una cantidad fija de MAH, el BPO es el que influye en el comportamiento del injerto en los grupos vinilo. Como se había mencionado aún sin peróxidos se produce injerto de MAH sobre el SBR, pero se obtiene mucho menos cantidad de grupos vinilo presentes sin injertar. Si analizamos los gráficos anteriores fig. (6.10, 6.11) observamos que a 2.0 phr y 3.0 % BPO/MAH se tiene un mínimo, con el cual podemos asegurar que se tiene un punto óptimo en las cantidades utilizadas de BPO & MAH para obtener las mejores propiedades mecánicas, procesando el SBR a 70 RPM.

6.4 Efecto de la DMF en el entrecruzamiento del SBR.

Debido a la existencia de material entrecruzado en las muestras analizadas previamente se estudio la forma de disminuir la cantidad del mismo (para obtener mayor MAH injertado en el hule SBR). La presencia de DMF en la funcionalización del SBR con MAH/BPO elimina la formación de material entrecruzado, del mismo modo se sabe que cuando la mezcla contiene una alta concentración de DMF se reduce el contenido de MAH, es decir, la DMF actúa con agente inhibidor.

Norman G. Gaylord y un grupo de investigadores han propuesto que la DMF reacciona con el ion carbenio del MAH regenerando así el radical de MAH²².

Datos:

Fase: Orgánica

Muestra	Cant. Hule (SBR) (g)	Cant. MAH (phr)	Cantidad DMF ^(C) (g)	Cant. BPO (%)	Procesamiento (RPM)
19	150	2	0.00	3	30
20	150	2	1.00	3	30
21	150	2	0.00	3	70
22	150	2	1.00	3	70

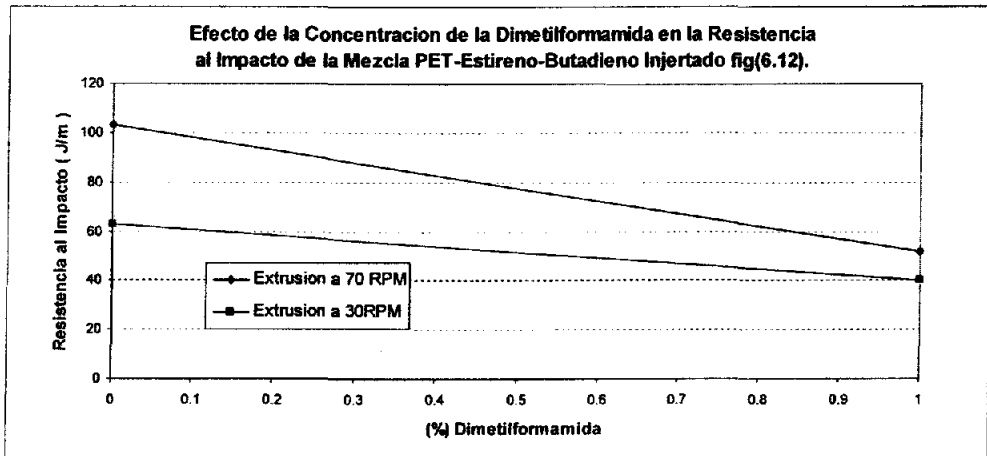
C) Referido a la cantidad de hule(SBR).

Resultados:

Muestra	MAH en fase Orgánica (%)	MAH en fase acuosa (%)	MAH en fase gel (%)
19	56.350	28.210	15.44
20	44.100	55.900	0.000
21	47.775	24.535	27.69
22	33.075	61.576	5.348

Los experimentos realizados indicaron ciertamente una disminución de material entrecruzado, el cual disminuye proporcionalmente con el aumento de la concentración de DMF; mientras que la cantidad de MAH injertado en el mismo rango también disminuye debido al incremento de la DMF.

Se realizaron las pruebas mecánicas de la mezcla PET-SBR-g-MAH, para ver el efecto que se tenía con el uso de DMF en las muestras previamente citadas obteniéndose los siguientes resultados fig. (6.12).



Concentración: 3.0 % BPO y 2.0 phr MAH

6.5 Efecto del peroxido de benzoilo en el peso molecular promedio

El efecto de la concentración de BPO en la funcionalización del SBR indica que existe un rango óptimo de referencia (0 - 3.0 % de BPO/MAH), en el cual se obtienen las mejores propiedades mecánicas (resistencia al impacto) a diferentes condiciones de procesamiento. Este mismo estudio se realizó para la mezcla PET-SBR-g-MAH, para observar la variación del M_w principalmente en función de la concentración de BPO en el SBR y posteriormente en la mezcla.

La determinación del M_w y otros parámetros (M_n , M_z , y polidispersidad) se obtuvieron mediante la técnica de GPC de alta temperatura. Para la mezcla SBR-g-MAH se realizó con los siguientes parámetros de operación.

Datos:

Mezcla: SBR-g-MAH

Disolvente: Triclorobenceno (HPLC)

Temperatura de operación = 135 °C

Presión de operación = 10 bar

Volumen inyectado = 1.0 ml/min

Mientras que para la mezcla PET-SBR-g-MAH, fueron los siguientes:

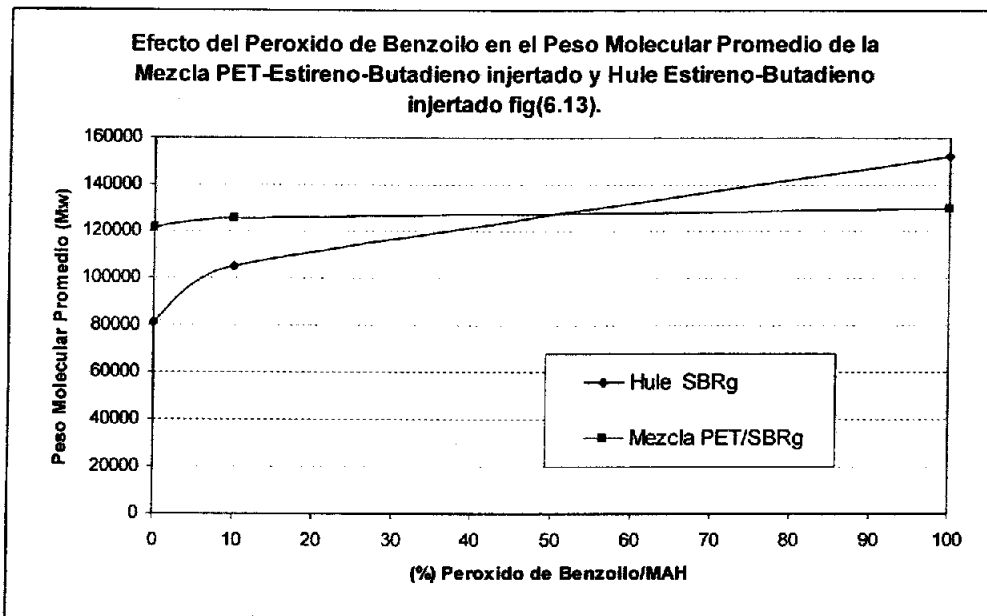
Disolvente: m-Cresol (HPLC)

Temperatura de operación = 110 °C

Presión de operación = 10 bar

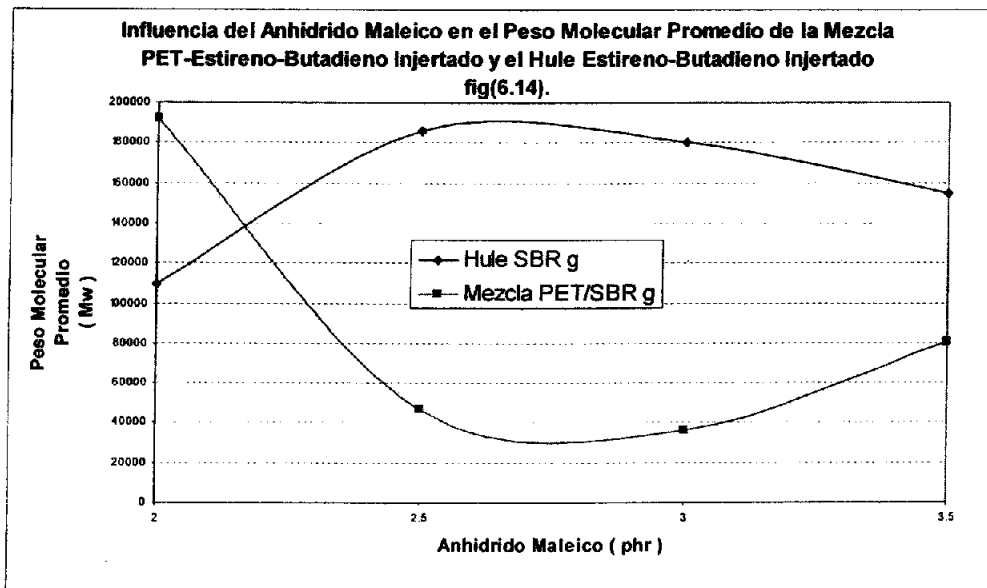
Volumen inyectado = 1.0 ml/min

Se prepararon los estándares correspondientes a los pesos moleculares de los polímeros para la calibración de la columna del cromatógrafo; para la preparación de las muestras problema se tomó 0.25 - 0.30 % en peso de la muestra correspondiente en un volumen de 4.0 ml adicionándole también el 30% en peso de un antioxidante (Inorganox, con respecto a la cantidad de muestra), los resultados obtenidos se muestran en las fig. (6.13, 6.14).



Concentración: 2 phr.

Velocidad de funcionalización: 32 RPM



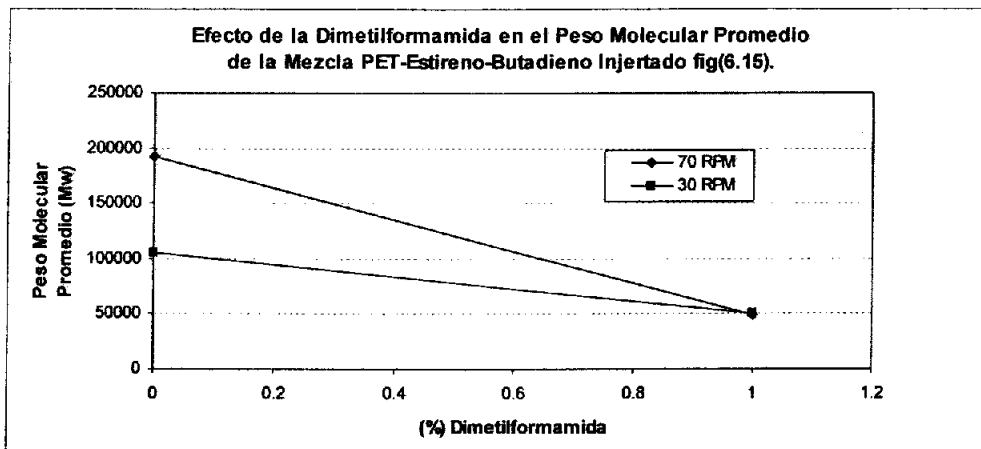
Velocidad funcionalización: 70 RPM; 3.0 % BPO

Haciendo referencia al grafico de la fig(6.13).

- Se incremento el M_w del SBR ($M_w^* = 105436$ g/mol) hasta aproximadamente $M_w = 155555$ g/mol (SBR-g-MAH).
- En el punto donde se tiene 0% BPO /peso MAH observamos una disminución del M_w ($M_w = 80000$ g/mol) del SBR, lo que de indicio a una posible degradación.
- Para la mezcla PET-SBR-g-MAH se tiene un aumento en el M_w ($M_w = 131433$ g/gmol); aunque no es la correspondiente a la suma de pesos moléculas de ambos polímeros, si es indicativo de una compatibilidad química en la interfase de ambos polímeros.
- Si consideramos que la cantidad de MAH y BPO en el gráfico fig. (6.14) provoca la mayor y/o menor cantidad de material injertado, entonces debe existir un punto máximo óptimo de estos reactivos para la funcionalización del SBR, en el cual no influye de forma cuantitativa la presencia de material entrecruzado en la mezcla ya que al realizar la misma (extrusión reactiva) "no podemos separar de forma física la parte de gel del hule injertado"; es decir, la cantidad de gel va implícito en el material injertado junto con la cantidad de MAH que no reacciona.
- Concluyendo el mejor resultado se encuentra en 2.0 phr de MAH y 3.0 % de BPO procesado a una velocidad de husillo de 70 RPM con $M_w = 192264$ g/mol de la mezcla polimérica (PET-SBR-g-MAH) ver fig(6.4).

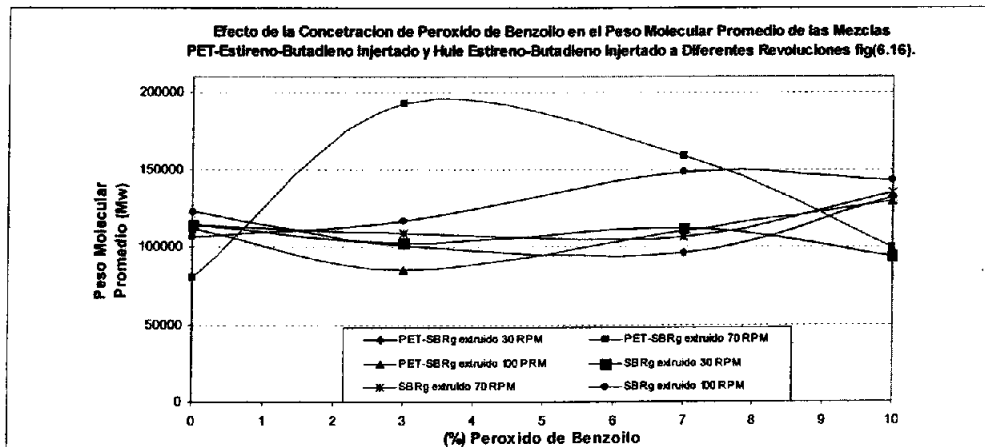
De acuerdo a la dinámica hasta ahora elaborada se realiza el análisis del efecto producido por la DMF en el M_w de la mezcla, el estudio se realizo tomando en cuenta que perjudicaba las propiedades mecánicas (resistencia al impacto); pero se desea evidenciar que al haber menor cantidad de MAH injertado en el SBR, esto repercutiría posteriormente en el M_w de la mezcla no importando las condiciones del procesamiento de la misma fig (6.15).

* Determinado experimentalmente.



Concentración: 3.0 % BPO/MAH

Debido a que la DMF evita la formación de material injertado y entrecruzado, el peso molecular de la mezcla disminuye a medida que aumenta la concentración de DMF. Finalmente se muestra un esquema general fig (6.16), donde se visualiza el efecto del BPO en la mezcla PET-SBR-g-MAH y el SBR-g-MAH a diferentes condiciones de procesamiento.





**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES DE
IMPACTO DEL PET.

TRABAJO MONOGRAFICO
DE ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
J A I M E G U E R R A F L O R E S



MEXICO, D. F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2005

M 352000

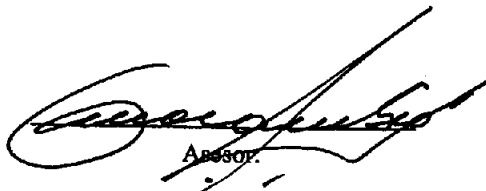
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROF. ROSA LUZ CORNEJO ROJAS
VOCAL: PROF. JAIME MEDINA OROPEZA
SECRETARIO: PROF. EDUARDO MARAMBIO DENNETT
1er. SUPLENTE: PROF. RAUL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARRAS
2do. SUPLENTE: PROF. EDUARDO VIVALDO LIMA

Sitio donde se desarrolló el tema:

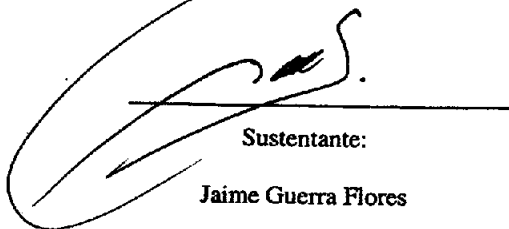
Biblioteca de la Facultad de Química e Instituto de Materiales (IIM).

Universidad Nacional Autónoma de México.



Asesor:

M. en C. Eduardo Marambio Dennett



Sustentante:

Jaime Guerra Flores

Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado la oportunidad de estudiar hasta la obtención de este grado y permitido ser uno más de sus integrantes.

A la Facultad de Química por ser la base de mi formación académica y haberme apoyado con todo el personal académico que se encuentra en ella.

Al M. en C. Eduardo Marambio Dennett por haberme extendido la mano y brindado la oportunidad de formar parte de este trabajo y a su enorme paciencia que ha tenido para contigo en todo este tiempo que ha pasado.

A mis padres; Roberto Guerra & Norberta Flores que son la base de mi formación como persona y siempre me han apoyado para lograr lo que soy, gracias, muchas gracias.

A mis hermanas, sobrinos, sobrinas (Virginia, Irene, Maribel, Beatriz, Mariana, Mauricio, Brenda, Andrea, Roberto) que siempre me han brindado la confianza y apoyo para seguir más adelante.

Agradezco a Maricela Vázquez O. el apoyo brindado en todo mi ciclo escolar en la universidad, el cual me ayudo a seguir adelante en mis estudios.

Agradezco de una forma muy especial a mis compañeros Ing. Angélica Gómez el apoyo brindado por las mil y una cosas que tuvo dejar de hacer en su trabajo para ayudarme y al Ing. Rafael Vilchis a realizar este proyecto.

A todos los amigos que se me escapan de la mente y que siempre de alguna manera u otra me apoyaron a terminar esta tesis.

Bibliografía:

1. Enciclopedia del Plástico
(IMPI) 1997 México; pp. 1-10
2. Estudios del efecto de la Estructura de SBR's aniónicos en la Modificación de las Propiedades de Poliestirenos; y de la Injerción de Anhídrido Maleico en SBR's Aniónico via extrusión reactiva, pp. 4-24
J. Manuel. R. Garcia (1998).
3. Gaylord N. G. M.K. Journal Polymer Letters ed; vol 21, 1993
4. Ciencia de los Polímeros
F.W. Billmeyer, Jr.
Editorial Reverté, S.A. 1975; pp. 285-298.
5. Los Polimeros Síntesis y Caracterización
M.U. Velasco
Editorial Limusa S.A. de C.V. 1986; pp. 21-34
6. Macromoléculas
J.A. Bellido
División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la UNAM; 1974;
pp. 105-131.
7. Polymer Alloys & Blends
Thermodynamics and rheology
L.A. Utracki
Hanser Publishers 1989; pp. 1-27
8. Polymer Science and Technology Vol. 4
Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks
L. H. Sperling
Plenum Press. New York and London 1974; pp. 5-25
9. Polymer Blends and Composites
J.A. Manson and L.H. Sperling
Plenum Press. New York and London 1981; 77-116
10. Polymer Chemistry an Introduction
S. Malcolm P.
Oxford University Press, 2de Edition, pp. 40-64 & 167-172 (1990)
11. Caracterización Físicoquímica de Polímeros
J. L. A. Sánchez
Limusa S.A. de C.V; pp. 85 -95 (1994)

12. Thermal Methods
J.W. Dodd and K.H. Tonge
John Wiley & Sons, pp. 123-125(1987)
13. Parámetros Fundamentales del Proceso de Inyección en las Propiedades Físico-Mecánicas del Polietilentereftalato
B. G. Padilla
Facultad de Química (1997)
14. Mezcla de la Resina Polietilentereftalato (PET) con Hule Estireno-Butadieno (SBR) Funcionalizado con Anhídrido Maleico (MAH).
F. M. Hernández
Facultad de Química (1998)
15. Rubber Technology Handbook
H. Werner
Hanser Publisher, pp. 162-163 (1994)
16. Introducción a la Química de los Polímeros
S. B. Raimond
T. Editorial Reverté, S.A., pp 91-113 (1995)
17. Journal of Applied Polymer Science; V. 59, pp. 769-774 (1996)
L. Quintanilla, M Alonso, J, Rodríguez and M. Pastor
18. Polymer, V.36 (4), pp. 669-706 (1995)
T. Toda, H Yoshida and K. Fukunishi
19. Folleto Técnico; Celanese Mexicana S.A.
Resina Teruel T-97M
20. Fundamentos de Química Analítica
D.A. Skoog
Editorial Reverté S.A. ; V1, pp. 355 (1970)
21. Optimization of Reaction Conditions of Bulk Functionalization of EPDM Rubbers with Maleic Anhydride
F.M.B. and M.I.P Ferreira
Eur. Polymer Journal; V. 30, (8), pp. 911 (1994)
22. High Density Polyethylene-g-Maleic Anhydride Preparation in Presence of Electron donors
N.G. Gaylor, R. Metha, V. Kumar and M. Tazi
Journal of Applied Polymer Science, V. 38 pp. 359-371 (1989)

23. Solid Polyurethane Elastomers
P. Wright and A. P. C. Cumming
Gordon and Breach Science Publishers Inc., pp. 90-91 (1969)
24. Concise Encyclopedia of Chemical Technology
Kirk-Othmer
Jonh Wiley and Sons, pp. 724-725 (1985)
25. Organic Polymer Chemistry
K.J. Saunders
Champan & Hall 2da. Edition, pp. 472-482 (1988)
26. Modification of Polymers; (Polymer Science Technology)
C.E. Carraher, Jr. and J.A. Moore
Plenum Press, New York, pp 171-182 (1983)
27. Reactive Extrusion Principles and Practice
M. Xanthos
Hanser publisher, pp. 58-65 (1992)
28. Investigation of Graft Polymerization of Maleic Anhydride onto
Polybutadiene Rubber
J. sheng, X. Long Lu and K. de Yao
Journal Macromolecules Science.- Chem : A27 (2), pp 167-178 (1990)
29. Estudio de las Mezclas del Sistema Poli(tereftalato de Etileno)-Hule Estireno
Butadieno Injertado con Anhídrido Maleico.
Antonio Sánchez Solís, pp. 54
Facultad de Química (2000).

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES:

- Del gráfico 6.1, se determinó que la cantidad óptima de MAH para la funcionalización del SBR es 2.0 phr y 3.0 % BPO / MAH.
- Adicionalmente se comprobó que no necesariamente el mayor grado de funcionalización del SBR ofrece las mejores propiedades de impacto.
- La velocidad óptima del husillo para procesar la mezcla SBR-g-MAH es 70 RPM; con la cual se obtienen posteriormente los mejores resultados a la prueba de impacto en la mezcla PET-SBR-g-MAH, la cual es 105 J/m (ver gráfico 6.1) que comparada con la resistencia al impacto del PET (ver fig 1.1) en donde se tiene un valor de 50 J/m; se observa una mejora en las propiedades mecánicas de este último.
- Del análisis de IR en las muestras de SBR-g-MAH a diferentes velocidades de extrusión en el gráfico 6.11 se determinó que a la concentración de 3.0% de BPO y 70 RPM, el valor de % transmitancia es el menor respecto a las demás (mayor cantidad de grupos vinilo sin reaccionar). Por lo que se concluye, que el BPO a esta concentración actúa más como inhibidor que como promotor para el injerto de MAH en los grupos vinilo.
- No es recomendable el uso de la DMF en la mezcla SBR-g-MAH, debido a que inhibe la reacción por radicales libres, es decir, la DMF reacciona más rápidamente con los radicales que se van generando de MAH y el grupo vinilo del SBR, lo cual repercute en la miscibilidad de la mezcla polimérica, provocando una disminución directamente en las propiedades de impacto y peso molecular promedio de la mezcla (ver fig 6.15).

ANEXOS

ANEXO A

Especificación del volumen de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico utilizados.

Fase: Orgánica

(Tabla A.1)

Muestra	Volumen de KOH (ml)	Volumen de HCl (ml)	Vol. De KOH total (ml)
1	0.6000	0.7200	0.2400
2	0.6200	0.7625	0.2387
3	0.5500	0.7750	0.1625
4	0.5700	0.7900	0.1750
5	0.5600	0.7775	.01712
6	0.5775	0.7700	0.1925
7	.05400	0.7725	0.1537
8	0.5550	0.8000	0.1550
9	0.5650	0.8150	0.1575
10	0.5750	0.7650	0.1925
11	0.5500	0.7225	0.1887
12	0.5600	0.7650	0.1775
13	0.5800	0.7375	0.2112
14	0.5550	0.7700	0.1700
15	0.5600	0.7600	0.1800
16	0.5550	0.7400	0.1850
17	0.5700	0.7450	0.1975
18	0.5900	0.7400	0.2200
19	0.5700	0.6800	0.2300
20	0.5600	0.7600	0.1800
21	0.5600	0.7300	0.1950
22	0.5500	0.8300	0.1350
23	0.6100	1.0000	0.1100
24	0.6066	0.8966	0.1583
25	0.6000	0.8266	0.1867

Especificación del volumen de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico utilizados.

Fase: Acuosa

(Tabla A.2)

Muestra	Volumen de KOH (ml)	Volumen de HCl (ml)	Vol. De KOH total (ml)
1	0.6500	0.9300	0.1850
2	0.6400	1.0200	0.1300
3	0.6020	0.9950	0.1045
4	0.5500	0.9700	0.0650
5	0.5500	0.9600	0.0700
6	0.5500	0.9325	0.0837
7	0.5500	0.9850	0.0575
8	0.5500	0.9600	0.0700
9	0.5475	1.0000	0.0475
10	0.5350	0.9800	0.0450
11	0.5350	0.9700	0.050
12	0.5500	0.9750	0.0625
13	0.5500	0.9650	0.0675
14	0.5500	1.0000	0.0500
15	0.5500	1.0000	0.0500
16	0.6000	0.9000	0.1500
17	0.7700	0.9500	0.2950
18	0.9750	0.8350	0.5575
19	0.6850	0.9100	0.2300
20	0.8950	0.8250	0.4825
21	0.6500	0.9000	0.2000
22	0.8900	0.7750	0.5025
23	0.6300	1.0300	0.1150
24	0.6133	1.0166	0.1050
25	0.6450	1.0850	0.1025

Resultados de porcentaje de MAH en las fases orgánica, acuosa y gel en la funcionalización del hule (SBR-g-MAH).

(Tabla A.3)

Muestra	Número ácido (mg / g pol.)	MAH en fase Orgánica (%)	MAH en fase Acuosa (%)	MAH en fase gel (%)
1	13.464	58.86	22.723	18.41
2	13.39	58.75	16.032	25.218
3	9.11	39.845	12.805	47.35
4	9.82	42.90	7.96	49.13
5	9.61	41.98	8.58	49.43
6	10.80	47.16	10.28	42.54
7	8.63	37.69	7.04	55.26
8	8.70	38.0	8.58	53.42
9	8.84	38.61	5.82	55.57
10	10.80	47.16	5.54	47.29
11	10.10	44.12	4.59	51.27
12	9.96	43.51	7.66	48.82
13	11.86	51.78	8.26	39.94
14	9.54	41.65	6.15	52.19
15	10.60	46.27	6.12	47.60
16	9.13	32.00	14.60	53.40
17	9.75	28.38	24.10	47.52
18	10.86	27.10	39.02	33.88
19	11.35	56.35	28.21	15.44
20	8.88	44.10	55.90	-
21	9.62	47.775	24.53	27.69
22	6.66	33.07	61.57	5.348
23	2.20	53.90	28.17	17.92
24	3.16	38.79	17.84	48.36
25	3.73	30.48	8.401	61.11