

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXTRUSION REACTIVA DE POLI(ESTIRENO - ANHIDRIDO MALEICO) CON AMINAS Y ELASTOMEROS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

P R E S E N T A : ROSA MARIA CLARA CORONA FLORES



MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**El triunfo es de los valientes
y la gloria de los audaces,
porque no puede existir
triunfo sin lucha
ni gloria sin sacrificio.**

El presente trabajo fue desarrollado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

El jurado quedo integrado de la manera siguiente:

Presidente:	Dr. Helio Flores.
Primer Vocal:	Dr. Rafael Herrera Nájera.
Secretario:	Dr. Manuel Alfredo Hidalgo Angulano.
Primer Suplente:	Dra. Judith Cardoso Martinez.
Segundo Suplente:	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez.

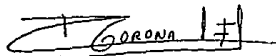
Los directores de está tesis son:



Dr. Octavio Manero Brito
Investigador INAM



Dra. Judith Cardoso Martinez.
Investigadora UNAM-I



Ing. Rosa María C. Corona Flores
Sustentante

A ti Señor:

Por ayudarme a subir uno de los muchos escalones que hay en la vida.

A mis padres:

Guillermo Corona García y
Senorina Flores Cuapio

Porque su apoyo, amor y comprensión ha permitido la realización de mi más grandes sueños, ayudándome a alcanzar una meta más en mi vida por lo que una vez más les digo.

GRACIAS POR TODO!

A mis hermanos:

Guillermo
Dinorah e
Iván

Por la confianza y la fe depositadas, por las palabras justas en los momentos precisos por el cariño y el amor que me han dado, en especial mi hermana Dinorah porque además de ser una buena hermana es mi mejor amiga.

A mi cuñada Rebeca
y a mi sobrina Giovanna

Por ser parte de mi familia y compartir conmigo su cariño y su alegría, levantándose el ánimo y haciendo más grato el arribo a esta meta.

A todos mis familiares:

Porque crean que con cariño y esfuerzo se logra alcanzar y escalar la montaña más alta.

A mis amigos:

Por esa gran amistad que me han brindado, que el tiempo no será capaz de borrar y porque me ayudaron a transformar momentos difíciles en retos a vencer.

AGRADECIMIENTOS

A Industrias Resistol, S. A. por el apoyo económico que recibí durante mis estudios de Maestría.

Mi reconocimiento al Dr. Octavio Manero Brito por el apoyo recibido en todo momento, por su valiosa asesoría para la realización de este trabajo y por contribuir a mi formación profesional.

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Judith Cardoso Martínez por su invaluable asesoría para que este trabajo pudiera ser realizado y por compartir conmigo su experiencia profesional, su amistad y su gran calidad humana.

Al Ing. Ernesto Sánchez Colín quiero agradecer el entusiasmo y la colaboración que aportó para la realización de este trabajo y la amistad que me brindó.

A todas las personas que colaboraron y contribuyeron para que esté trabajo pudiera ser realizado mi más sincero agradecimiento.

Dra. Martha Albores
M.C. Marco Antonio Uresti Maldonado
Quím. Maricela Gutiérrez Franco
QFB. Graciela Chávez Beltrán
Quím. Carmen Vázquez
Quím. Ernestina Cervera Flores
Quím. Luz María Ruiz
Fis. José Guzmán Mendoza
Sr. Eduardo Caballero
Dib. José Tolentino Germán Pérez

A todos los compañeros del Instituto de Investigación en Materiales

INDICE GENERAL

	Pag
RESUMEN	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO 1	
INTRODUCCION	3
CAPITULO 2	
ANTECEDENTES	5
2.1 Extrusión Reactiva	5
2.2 Polímeros procesados por Extrusión Reactiva	7
2.2.1 Polímeros injertados con anhídrido maleico	10
2.2.2 Copolímeros utilizados como compatibilizantes	12
2.3 Sistemas de materiales empleados en la modificación ... de propiedades de impacto.	13
2.4 Sistemas de polímeros con aminas y poliamidas para el mejoramiento de propiedades mecánicas y de impacto.....	15
2.5 Síntesis y características de poliamidas y poliimidas .. utilizadas en extrusión	17
2.6 Características de aminas	19
2.6.1 Uso de la diamina 4,4' diamino difenil éter en la forma- ción de poliimidas o compuestos en materiales poliméricos.	20
2.7 Caracterización de polímeros	21
2.7.1 Propiedades térmicas	22
2.8 Técnicas utilizadas en la caracterización de polímeros ..	25
2.8.1 Espectroscopía de Infrarrojo IR	25
2.8.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear RMN	26
2.8.3 Calorimetría Diferencial de Barrido CDB y Análisis Té- mico Diferencial DTA	26

2.8.4	Análisis Termogravimétrico ATG	27
2.8.5	Análisis Dinámico Mecánico ADM	28
2.8.6	Microscopia Electrónica de Barrido MEB	28
2.9	Equipo utilizado para el mezclado y extrusión	29
2.9.1	Mezcladora Rheomix	29
2.9.2	Tipo de rotores utilizados en las mezclas	30
2.9.3	Características del husillo utilizado en la extrusión ..	31
2.9.4	Características del husillo utilizado en la extrusión ..	32

CAPITULO 3

	DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
3.1	Materias Primas	33
3.2	Funcionalización de polibutadieno	35
3.2.1	Síntesis	35
3.3	Determinación del contenido de anhídrido maleico en el polibutadieno funcionalizado	38
3.3.1	Valoración de la solución de ácido clorhídrico con carbonato de sodio	38
3.3.2	Valoración de la solución de hidróxido de potasio	39
3.4	Preparación de las muestras de extrusión con dodecilamina en la mezcladora Rheomix	40
3.5	Preparación de muestras de extrusión	41
3.6	Manejo del extrusor	46
3.7	Especificaciones del equipo empleado en la caracterización	47

CAPITULO 4

	RESULTADOS DEL PRODUCTO DE REACCION DEL SMA, DODECILAMINA Y ELASTOMEROS FUNCIONALIZADOS	51
4.1	Caracterización de las materias primas utilizadas en la reacción	51
4.1.1	Terpolímero industrial Estireno- Anhídrido maleico- metil metacrilato	51

4.1.2	Caracterización de las aminas	54
4.1.3	Caracterización del polibutadieno	55
4.1.4	Caracterización del anhídrido maleico	56
4.2	Reacción y caracterización del producto SMA con dodecilamina realizadas en la mezcladora	56
4.2.1	Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del ... producto de reacción	57
4.2.2	Caracterización por CDB del producto de reacción	58
4.2	Resultado de las reacciones llevadas a cabo con SMA y ... dodecilamina en el extrusor Haake.....	58
4.3.1	Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo	59
4.3.2	Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear NMR-H ..	59
4.3.3	Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido . CDB	61
4.3.4	Caracterización por Análisis Dinámico Mecánico ADM	63
4.4	Escalamiento reactivo de SMA, dodecilamina y elastómeros funcionalizados utilizando un extrusor de doble husillo Werner & Pfleiderer	65
4.4.1	Caracterización por CDB	65
4.4.2	Efecto de la concentración de dodecilamina y de elastómeros funcionalizados en el torque del extrusor al llevarse a cabo la reacción	67
4.4.3	Prueba de deflexión al calor TDC	68
4.4.4	Prueba de impacto IZOD	69
4.4.5	Pruebas mecánicas	71

CAPITULO 5

REACCION Y CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DE SMA CON 4,4' DIAMINO DIFENIL ÉTER Y ELASTOMEROS

5.1	Reacción y caracterización del producto de extrusión de .. SMA con 4,4' diamino difenil éter y polibutadieno líquido de Mn = 30,000 utilizado como lubricante en el extrusor .. Haake	85
5.1.1	Aspecto físico	86

5.1.2	Caracterización por IR	86
5.1.3	Caracterización por CDB	88
5.1.4	Efecto de la concentración de diamina y del peso molecular de polibutadieno utilizado como lubricante en el torque del extrusor	89
5.1.5	Caracterización por ATG	91
5.1.6	Caracterización por ADM	92
5.1.7	Caracterización por MEB	94
5.2	Funcionalización y caracterización de polibutadieno con anhídrido maleico	95
5.2.1	Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo	96
5.3	Reacción y caracterización del producto de SMA con 4,4' diamino difenil éter y polibutadieno injertado con anhídrido maleico	97
5.3.1	Aspecto físico	98
5.3.2	Caracterización por IR	98
5.3.3	Caracterización por CDB	99
5.3.4	Efecto de la concentración de diamina y el grado de funcionalización de polibutadieno en el torque del extrusor al llevarse a cabo la reacción	101
5.3.5	Caracterización por ATG	102
5.3.6	Caracterización por ADM	104
5.3.7	Caracterización por MEB	106

CAPITULO 5

CONCLUSIONES	120
--------------------	-----

A N E X O S

Anexo A

Espectro de Resonancia Magnética Nuclear RMN-H	122
--	-----

Anexo B

Espectros de Infrarrojo para la reacción de SMA con dedecilamina en la mezcladora y el extrusor Haake	124
---	-----

Anexo C
Espectros de infrarrojo para las reacciones de SMA con la diamina
y SMA con la diamina y elastomeros funcionalizados 128

Anexo D
Termograma de CDB para las reacciones de SMA con dodecilamina y
realizados en la mezcladora y en el extrusor Haake 135

Anexo E
Termograma de CDB para las reacciones de SMA, dodecilamina y
elástomeros funcionalizados realizados en el extrusor de doble
husillo Werner & Pfleideree 141

Anexo F
Termograma de CDB para las reacciones de SMA diamina y SMA diamina
y elástomeros funcionalizados realizados en el extrusor Haake .. 145

Anexo G
Termogramas de ATG para las reacciones de SMA diamina y SMA diamina
y elástomeros funcionalizados realizados en el extrusor Haake .. 154

CAPITULO 7

BIBLIOGRAFIA 158

NOMENCLATURA

SMA	Terpolímero compuesto por estireno 70 %, anhídrido maleico 25 %, y metacrilato de metilo 5 %, por el bajo contenido de éste compuesto en este trabajo nos referimos a él como un copolímero.
PBF	Poliisobutadieno injertado con anhídrido maleico en diferentes porcentajes.
SEBSF	Terpolímero en bloque compuesto por (Estireno- Etil- Butil- Estireno) injertado al 2 % con anhídrido maleico.
SAN	Copolímero compuesto por estireno y acrilonitrilo.
ABS	Terpolímero compuesto por acrilonitrilo, butadieno, estireno.
AM	Anhídrido maleico
IR	Espectro de infrarrojo
RMN	Resonancia magnética nuclear
CDB	Calorimetría diferencial de barrido
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis termogravimétrico
ADM	Análisis dinámico mecánico
MEB	Microscopía electrónica de barrido
TDC	Temperatura de deflexión al calor
Tg	Temperatura de transición vítrea

RESUMEN

Este trabajo de tesis consiste en el estudio de la reacción por vía extrusión reactiva del copolímero poli(estireno anhídrido maleico) SMA (Cadón, Monsanto con un contenido de anhídrido maleico del 30 % en peso) con una amina alifática (dodecilamina) y una diamina aromática bifuncional (4,4' diamino difenil éter). Las concentraciones que se utilizaron de aminas son del 1 % al 6 %. Se utiliza como lubricante polibutadieno líquido de bajo peso molecular, el cual se ha funcionalizado con anhídrido maleico a diferentes porcentajes (3, 5 y 7 %) según la literatura (Sheng, et al. 1990) para que también intervenga en la extrusión reactiva. Esto se lleva a cabo con la finalidad de proporcionar un polímero de alta resistencia al impacto, con elevadas propiedades mecánicas y térmicas según lo muestran los estudios de Análisis Dinámico Mecánico (ADM) y Análisis térmico (CDB, ATG). La morfología del material fue observada por Microscopía electrónica de Barrido (MEB) mostrando una matriz de SMA con refuerzo de polibutadieno, semejante a la estructura conocida como poliestireno de alto impacto.

Los resultados obtenidos indican que la reacción se ha efectuado en el caso de las dos aminas, generando poli(imidas) y poli(amidas).

OBJETIVOS

- Llevar a cabo las reacciones de SMA con una amina alifática (dodecilamina) y una diamina aromática (4,4' diamino difenil éter) con el objeto de formar imidas y amidas para obtener nuevos materiales de mayor procesabilidad y mejores propiedades que los existentes.
- Funcionalizar polibutadieno de bajo peso molecular con anhídrido maleico para que este polímero pueda intervenir en la reacción y contribuir a lograr mejores propiedades en el material.
- Llevar a cabo las reacciones de SMA con las dos aminas y el polibutadieno funcionalizado.
- Caracterizar el nuevo material que resulta de las reacciones anteriores.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

La extrusión reactiva es un proceso en el que se pueden llevar a cabo una amplia variedad de reacciones químicas y modificaciones en la estructura de algunos polímeros, con la finalidad de que puedan cumplir con las características requeridas, como son por ejemplo mejores propiedades térmicas, mecánicas o mayor resistencia al impacto y a la abrasión, etc.

Con este procedimiento se ha podido lograr la compatibilización entre dos o más polímeros, mejorando las propiedades mencionadas anteriormente.

Algunas de las ventajas que presenta la extrusión reactiva, es que en los extrusores la reacción se lleva a cabo rápidamente, haciendo que el tiempo de procesamiento sea corto y continuo (30 seg. a 30 min.) y el calor involucrado sea menor y mejor aprovechado. En este tipo de proceso no se requiere disolvente y por lo tanto los costos de estos compuestos y el equipo de recuperación de los mismos no están presentes en los costos finales de procesamiento lo que lo hace más atractivo. Además los polímeros de muy alto peso molecular, alta viscosidad y monómeros más reactivos de injerto y oligómeros, como son el anhídrido maleico y poliamidas, pueden ser procesados por este medio.

En la actualidad se ha incrementado el uso del extrusor en la industria para llevar a cabo las reacciones poliméricas, ya que puede procesar materiales a muy bajo costo, aunque el equipo y la instalación al principio requieren de una gran inversión, los costos y el tiempo de procesamiento son muy cortos lo que hace que este proceso sea rentable y los costos de inversión se recuperen en corto tiempo. (Zane, 1986).

En el presente trabajo se realizaron por extrusión reactiva las reacciones del copolímero poli(estireno- anhídrido maleico) SMA con una amina alifática (dodecilamina) y una diamina aromática (4,4' diamino difenil éter). Se utilizó como lubricante polibutadieno líquido de bajo peso molecular, al cual se le injerto anhídrido maleico en diferentes proporciones para que este polímero pudiera intervenir en la reacción, con el objeto de lograr un material con mejores propiedades mecánicas, térmicas y de mayor resistencia al impacto. Al reaccionar las aminas con el anhídrido maleico dan origen a la formación de imidas y amidas y estos compuestos son térmicamente muy estables.

La caracterización de este material se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo (IR), Análisis térmico (CDB y ATG). Las propiedades dinámico mecánicas se evaluaron por (ADM) y la morfología del material se observó por microscopía electrónica de barrido (MEB).

También se llevó a cabo el escalamiento de dichas reacciones lo que da como resultado un material de muy buena procesabilidad tanto en extrusión como en inyección, de mayor resistencia al impacto y de una elevada temperatura de deflexión al calor (TDC), que el material original que se utilizó en este caso SMA.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Extrusión Reactiva.

La extrusión reactiva puede procesar materiales a un bajo costo. Los métodos incluyen procesamiento reactivo de monómeros y comónmeros de polímeros o la creación de nuevos polímeros considerando materiales compatibilizantes (Zane, 1986).

La extrusión reactiva es actualmente reconocida como una alternativa eficiente para llevar a cabo una gran variedad de reacciones químicas y modificaciones en materiales poliméricos. Con este procedimiento se ha podido modificar de manera significativa la compatibilidad entre dos o más materiales, de tal forma que se puedan cumplir las características requeridas. Además, este proceso está relacionado con la morfología, las propiedades físicas y mecánicas de los polímeros y las aleaciones poliméricas que se manejen.

Los parámetros del proceso que tienen influencia en la morfología de la mezcla son: velocidad de corte, esfuerzo de corte, gasto volumétrico, tiempo de residencia, perfil de temperatura y torque (Willis, 1990).

Por otro lado, los parámetros del material que determinan el tamaño de la fase incluyen a las relaciones de viscosidad entre los componentes, la tensión interfacial, composición y elasticidad de los polímeros. La morfología de la mezcla afecta las propiedades del material extruido (Sánchez 1993).

Las ventajas que presenta 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 térmico 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 de recuperación de éstos, con sus implicaciones ecológicas.
- d).- **Reacción iniciada secuencialmente.** Hay polímeros que no se pueden producir en reactores agitados, pero pueden ser producidos en extrusores. Por ejemplo, monómeros más reactivos de injerto y oligómeros, como son el anhídrido maleico y las poliamidas, que pueden ser adicionadas a través de la inyección en diferentes cantidades.
- e).- **Factibilidad económica.** Por lo general, los sistemas Batch dependen fuertemente de los rendimientos de producción ya que tienen gran demanda y baja producción (< 200 Kg/h). Sin embargo, los sistemas continuos de extrusores representan una inversión inicial alta, pero sus costos de operación son bajos.

2.2 Polímeros procesados por Extrusión Reactiva .

El uso del extrusor para llevar a cabo reacciones sobre polímeros en la industria se ha incrementado considerablemente. Sin embargo, los conocimientos básicos de su funcionalización son todavía muy limitados (Ganzeveld, 1992).

En la tabla 2.1 se muestran algunos materiales procesados por extrusión reactiva y el tipo de reacción de polimerización que pueden realizarse en un extrusor (Zane, 1986), (Hyun, et al. 1988).

A continuación se resumen algunos ejemplos de polímeros y copolímeros procesados por Extrusión Reactiva.

Copolímeros Segmentados.

Este proceso produce copolímeros en bloque con 1,3 dienos y compuestos vinil aromáticos. Un copolímero de interés comercial en bloque es el 1,3 butadieno y estireno donde la reacción es aniónica.

Polimerización de monómeros insaturados etilénicos.

La mezcla de monómeros e iniciador es preparada a temperatura ambiente. Los monómeros utilizados pueden ser: estireno, α metil estireno, acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, y acrilamida. La polimerización es por radicales libres utilizando como iniciador peróxidos orgánicos.

α Olefinas.

Los monómeros de tipo olefinas incluyen etileno, propileno, buteno-1, penteno-1 y 4 metil penteno-1. También incluyen una mezcla de comonómeros como dicloropentadieno o isopreno. Los monómeros y comonómeros se mezclan y polimerizan por medio de una mezcla catalítica de tipo Ziegler conteniendo cloruro u óxido de molibdeno. Como ejemplo de este tipo de compuestos está el etileno/propileno.

TABLA 2.1

MATERIALES PROCESADOS POR EXTRUSION REACTIVA

Producto final	Componentes	Tipo de reacción
Copolímero modificado con un elástomero.	EAN más 1,3 butadieno	Radicales libres
Copolímeros Segmentados 1,3 dieno y compuestos aromáticos	1,3 dieno más compuestos vinil aromáticos.	Copolimerización Aniónica.
Polimerización de monómeros insaturados etilénicos	monómeros insaturados etilénicos	Radicales libres
Polimerización de α Olefinas	α Olefinas	Polimerización por coordinación
Injerto de poliamida y anhídrido maleico.	Poliamida más anhídrido maleico	Injerto
Aleación de poliestireno reactivo	Poliestireno reactivo más estireno, poliolefina o acrilato	Injerto
Poliuretano	Poliol más diisocianato más diamida aromática	Poliadición
Poli(tereftalato de etileno)	Bis-hidroxitulil más teraftalato	Policondensación
Poliamida	Precondensado	Policondensación
Poliacrilato	Bisfenol- A más ácido pentálico	Policondensación
Poliioximetileno	Trioxano más comonómero	Policonsensación
Copolímero de bloque	Isopreno, 1,3 butadieno más estireno	Copolimerización aniónica

CONTINUACION DE LA TABLA 2.1

Producto final	Componentes	Tipo de reacción
Poliamida 6	Caprolactama	Polimerización iónica
EAN	Estireno más prepolímero acrilonitrilo	Radicales libres
Polietileno más acetato de vinilo	Polietileno más acetato de vinilo	Injerto
Poliestireno, anhídrido maleico	Poliestireno más anhídrido maleico	Injerto
Polialquíl metacrilato	Ester metacrilato	Radical
Poliestireno funcionalizado PE, Nylon 66	SMA más PE más Nylon 66	Injerto
Polipropileno funcionalizado Nylon 6	Polipropileno más PPAM más Nylon 6	Injerto
Polibutadieno Anhídrido maleico	Polibutadieno más Anhídrido maleico	Injerto

Aleaciones de poliestireno reactivo (PER).

El poliestireno reactivo se está utilizando recientemente ya que tiene la habilidad de reaccionar y modificar a un amplio número de polímeros. El PER contiene un porcentaje de oxazolina en el poliestireno y es capaz de hacer reaccionar a dos polímeros incompatibles.

El PER es mezclado con un segundo polímero funcionalizado. Este grupo funcional es comúnmente carboxilo. El carboxilo abre el enlace de la oxazolina y forma un enlace covalente entre los dos polímeros. Otros grupos que pueden dar un material injertado con los enlaces de oxazolina son los anhídridos, hidróxidos fenólicos, aminas, mercaptanos y epóxidos. El PER tiene una mayor resistencia a los disolventes, al medio ambiente y presenta una mayor dureza.

2.2.1 Polímeros injertados con anhídrido maleico.

Se han llevado a cabo estudios de injerto de polietileno de alta densidad con anhídrido maleico (AM) por procesamiento reactivo. Ya que la cinética de reacción es afectada aparentemente por la transferencia de masa, es importante un buen mezclado en el extrusor.

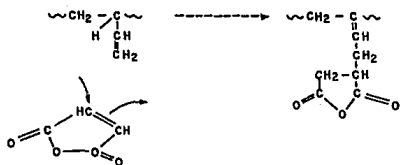
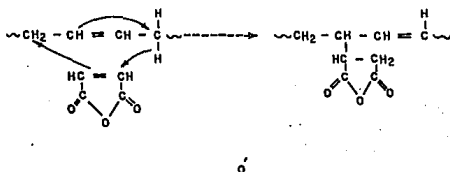
El polietileno de alta densidad es mezclado con AM y un peróxido que se utiliza como iniciador. El perfil de temperatura en el extrusor es de 120 °C a 210 °C, la velocidad de salida del material es de 4 Kg/h. El porcentaje de injerto de AM depende de la velocidad del extrusor. A baja velocidad la reacción de injerto es menor y a velocidades altas el porcentaje de injerto es mayor (Ganzeveld, 1992).

Otros polímeros que pueden ser injertados con anhídrido maleico son: los polímeros hidrogenados o dienos conjugados o copolímeros hidrogenados o hidrocarburos vinil aromáticos. Esto se hace con la finalidad de que puedan reaccionar en condiciones apropiadas con aminas o poliamidas y

modificar algunas propiedades de los polimeros que intervienen en la reacción.

Los dienos, que pueden ser hidrogenados, incluyen polimeros derivados de uno o más monómeros de dienos conjugados. Así, polimeros derivados de un simple dieno conjugado son 1,3 butadieno (homopolimero) o polimeros derivados de dos o más dienos conjugados son, por ejemplo, 1,3 butadieno e isopreno o 1,3 butadieno y 1,3 pentadieno (copolimeros), los cuales tienen propiedades elastoméricas.

En el siguiente esquema de reacción se muestra como ejemplo el polibutadieno, en el que el anhídrido maleico puede ser injertado en este polímero.

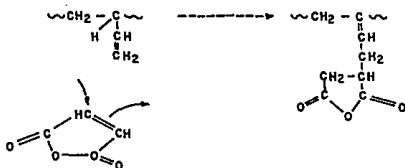
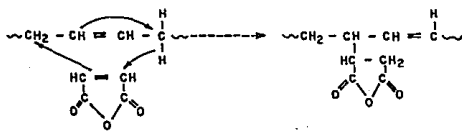


La cantidad de anhídrido maleico empleada en la reacción varía considerablemente dependiendo de la naturaleza específica del polimero y de las propiedades deseadas en el producto. En general la cantidad de anhídrido maleico empleada es de 0.1 a 25 % en peso, basada en el peso total. La reacción puede realizarse de dos maneras:

modificar algunas propiedades de los polímeros que intervienen en la reacción.

Los dienos, que pueden ser hidrogenados, incluyen polímeros derivados de uno o más monómeros de dienos conjugados. Así, polímeros derivados de un simple dieno conjugado son 1,3 butadieno (homopolímero) o polímeros derivados de dos o más dienos conjugados son, por ejemplo, 1,3 butadieno e isopreno o 1,3 butadieno y 1,3 pentadieno (copolímeros), los cuales tienen propiedades elastoméricas.

En el siguiente esquema de reacción se muestra como ejemplo el polibutadieno, en el que el anhídrido maleico puede ser injertado en este polímero.



La cantidad de anhídrido maleico empleada en la reacción varía considerablemente dependiendo de la naturaleza específica del polímero y de las propiedades deseadas en el producto. En general la cantidad de anhídrido maleico empleada es de 0.1 a 25 % en peso, basada en el peso total. La reacción puede realizarse de dos maneras:

1.- Por extrusión reactiva . En ésta se forma una mezcla homogénea de anhídrido maleico de preferencia en forma de partículas y el polímero o copolímero en forma sólida. La temperatura de barrido en el extrusor es de un intervalo de 130 °C a 320 °C, la velocidad del husillo 150 rpm, un gasto másico de 8 lb/h. Las cantidades de anhídrido maleico incorporadas al polímero son determinadas por la técnica de espectroscopia de infrarrojo IR.

2.- Por solución. En ésta el anhídrido maleico y el polímero pueden ser disueltos en los siguientes disolventes: tolueno, heptano, xileno o clorobenceno. La iniciación puede llevarse a cabo con un iniciador orgánico o bien por descomposición térmica. Si es por descomposición térmica, la temperatura es de 170-190 °C y el tiempo de reacción puede ser hasta de 24 hr, dependiendo del porcentaje de injerto requerido (Hergenrother, et al, 1985) .

2.2.2 Copolímeros utilizados como compatibilizantes.

Muchos polímeros no polares no pueden adherirse adecuadamente a superficies metálicas u otros materiales plásticos como las poliamidas, poliesteres, polímeros fluorados, etc. (Xanthos, 1991).

Los copolímeros reactivos como el poliestireno-anhídrido maleico (SMA) y el estireno gliceril metacrilato (EGM) son usados como compatibilizantes en mezclas de polímeros como poliestireno (PE) y Nylon 6.6 (N 66). La mezcla de poliestireno PE y Nylon 6 6 es inmiscible e incompatible. Sin embargo ambos polímeros pueden reaccionar por medio de un copolímero compatibilizante y reducir así la tensión interfacial e incrementar la adhesión.

Es muy difícil obtener una buena dispersidad en mezclas de polímeros como es la combinación de Nylon 6 (N6) y polipropileno (PP) o N6 y poliestireno (PE) si únicamente son mezclados físicamente.

Sin embargo, es posible obtener una buena miscibilidad en las mezclas de estos polímeros insolubles introduciendo un interpolímero que es utilizado como compatibilizante para dar una buena miscibilidad con cada polímero de la mezcla.

El interpolímero utilizado como compatibilizante es el polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPAH) en la mezcla de N6 y PP y también en la mezcla de N6 y PE. Como resultado de la primera combinación se obtienen polímeros con excelentes propiedades físicas que son muy importantes, especialmente propiedades mecánicas. Para el segundo caso, las propiedades mecánicas no son muy buenas pero se obtiene una buena dispersidad (Fumio, et al, 1974).

2.3 Sistemas de materiales empleados en la modificación de propiedades de impacto.

A los polímeros quebradizos como el polimetacrilato de metilo PMAM y el poliestireno PE pueden adicionarse materiales para mejorar las propiedades de impacto. Algunas resinas de ingeniería como el policarbonato (PC) se consideran con suficiente dureza para incluir un modificador adicional (Brady, 1992).

Las propiedades mecánicas de la mezcla poli(cloruro de vinilo)/polietileno PCV/PE y poli(cloruro de vinilo)/poli(acetato de vinilo) PCV/PAV pueden ser mejoradas con el procesamiento reactivo en presencia de un iniciador como un peróxido orgánico y un agente de terminación.

El poli(cloruro de vinilo) es un material termoplástico, que permite un procesamiento en las dos formas rígida y flexible. Generalmente, los compuestos monoméricos, de los derivados de ácido tereftálico (como pentalato de dioctilo y pentalato de diisododecilo) o derivados del ácido adípico (adipato de dibutilo y adipato de diisooctilo) son usados en la plastificación de PCV para obtener mayor flexibilidad. Algunos materiales poliméricos como las poliolefinas poseen capacidades similares a los plastificantes para mejorar la resistencia al impacto del PCV. Actualmente está siendo estudiada la mezcla de PCV con polietileno o con poli(etileno-acetato de vinil), EAV, ya que estos sistemas forman por lo general mezclas inmiscibles (Ballegoie, 1990).

Se está llevando a cabo en la actualidad estudios sobre la facilidad de producir por extrusión reactiva un entrecruzamiento de PCV/PE y PCV/EAV utilizando un peróxido como iniciador (peróxido de benzoilo) y un agente de terminación (isocianato de trialilo). Con este medio es posible inducir la estructura injertada entre las diferentes fases de la mezcla polimérica.

Las condiciones de procesamiento son: un intervalo de temperatura de 393 °K a 443 °K, velocidad constante de 60 rpm y un tiempo de residencia de 4 min.

La morfología y las propiedades de impacto de la mezcla poliestireno anhídrido maleico/elástomero bromobutilico se estudian en función de las modificaciones interfaciales y las condiciones de procesamiento. Se ha encontrado que el dimetilamonoetanol (DMAE) es un agente reactivo compatibilizante en esta mezcla y la adición de DMAE resulta favorable en la reducción del tamaño de la fase dispersa. La formación de enlaces covalentes entre el DMAE, el elástomero y el poliestireno reactivo están presentes en la fase. El proceso se lleva a cabo por extrusión reactiva en la que los parámetros de procesamiento, tales como la velocidad del husillo, tiempo de mezclado, perfil de temperatura se emplean para controlar el tamaño de distribución de partículas durante la reacción. Las

propiedades de impacto son dependientes de la cantidad de DMAE en el sistema y de la concentración de elastómero (Willis, 1990).

Otro sistema reactivo que mejora las propiedades de impacto es un copolímero modificado con un elastómero. El proceso se lleva a cabo por extrusión reactiva donde el copolímero es un termoplástico como EAN con un elastómero como 1,3 butadieno. La iniciación es por radicales libres utilizando como iniciador un peróxido orgánico.

Por lo general se logran conversiones del 70 %, con un contenido de elastómero del 10 al 20 % en peso, y resinas de un alto contenido de nitrilo, como por ejemplo el AN/metacrilato y la resina ABE con polibutadieno y AN/Estireno (EAN). Con un contenido de elastómero del 15 al 20 % en peso, los tamaños de las partículas del elastómero varían desde 0.10 a 0.50 μm encapsuladas con la resina termoplástica. El peso molecular del producto es de 50,000 a 150,000 y la reacción o procesamiento se lleva a cabo a una temperatura mayor a 80 °C (By Zane, 1986).

2.4 Sistemas de polímeros con aminas y poliamidas para el mejoramiento de propiedades mecánicas y de impacto.

Las propiedades mecánicas y de impacto pueden ser mejoradas en materiales poliméricos con la adición de aminas y poliamidas. Las aminas pueden ser aromáticas o alifáticas. El óxido de polietileno es una resina con excelentes propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas pero que tiene poca resistencia a los disolventes. Sin embargo, al llevar a cabo la reacción de esta resina con una poliamida se puede obtener una mayor resistencia a los disolventes y al impacto (Ureno et al, 1982).

Un proceso para lograr polímeros más resistentes al alto impacto contienen en su composición poliamidas, anhídrido maleico injertado en polímeros hidrogenados o dienos conjugados e hidrocarburos vinil aromáticos. Las poliamidas que pueden ser empleadas son Nylon 6, 11 y 12 con un peso molecular (M_n) desde 10,000 a 50,000. La poliamida debe

contener 0.1 miliequivalentes por gramo de amina. La cantidad de poliamida incluida en la reacción varía ampliamente dependiendo de las propiedades deseadas en el material. Por lo general la composición de poliamida es del 65 a 90 % en peso con base en la composición total (Crespy at al. 1992).

Los dienos conjugados que pueden ser hidrogenados son: 1,3 butadieno, 1,3 pentadieno, 1,3 hexadieno. Los hidrocarburos que pueden ser utilizados para preparar copolímeros son: estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, p-butil estireno y α metil estireno.

La mezcla es en forma de pequeñas partículas y es homogeneizada en un mezclador. Posteriormente, se adiciona en un extrusor a una temperatura de 180 a 320 °C, con un tiempo de residencia de 1 a 15 min. dependiendo de las condiciones de la mezcla (By Zane, 1986).

La reacción efectuada en la mezcla de Nylon con poli(estireno-anhídrido maleico) (SMA) se lleva a cabo en un extrusor a una velocidad de 100 rpm y un perfil de temperatura de 230, 235 y 240 °C. En este sistema las propiedades viscoelásticas, morfológicas, térmicas y mecánicas son determinadas y analizadas. Las composiciones utilizadas varían desde 2.5 hasta 15 % en peso de SMA. Los resultados obtenidos por infrarrojo (IR) demuestran que la reacción se efectúa, debido a la aparición de dos bandas que se encuentran en las regiones de (1858 cm^{-1}) y (1780 cm^{-1}) que corresponden a los grupos C = O, propios del anhídrido maleico.

Las propiedades mecánicas de estos productos muestran, que en general el módulo de tensión incrementa y el módulo de impacto y de elongación disminuye con la cantidad de SMA adicionada. Sin embargo, con la concentración de 2.5 % de SMA el módulo de tensión es menor y el módulo de impacto mayor. Así que de acuerdo a la cantidad de composición utilizada en ambos polímeros será la miscibilidad y las propiedades del material (Byung, 1991).

Otro sistema en el cual las propiedades de impacto han sido estudiadas es la mezcla de poliamida 6, con diferentes elastómeros y fibras de vidrio. El elastómero se probó en 3 sistemas diferentes: a).- Un entrecruzamiento no reactivo del terpolímero metil metacrilato/butadieno/estireno.

b).- Los copolímeros compatibles poli(tetrametil, etilenglicol)/poliamida.

c).- Dos polímeros y un grupo funcionalizado, etileno/acrilato etílico/anhidrido maleico. En este caso el anhidrido maleico es utilizado en la modificación del polímero para proporcionar mejores propiedades adhesivas.

Las condiciones de extrusión fueron las mismas para todos los sistemas y la incorporación del elastómero mejora las propiedades de impacto en todos los sistemas (Crespy, et al, 1992).

2.5 Síntesis y características de las poliamidas y las poliimidas utilizadas en extrusión.

Las mezclas de poliamidas aromáticas con materiales poliméricos tienen excelentes propiedades mecánicas y una alta estabilidad térmica. Sin embargo, su alto punto de fusión y su insolubilidad en disolventes orgánicos limitan su aplicación.

La introducción de unidades de tetrafeniltiofeno en poli(amidas-imidas) aromáticas facilitan la solubilidad en disolventes orgánicos aunque tengan una elevada Tg. Otros polímeros como las poliamidas, poliazometinos y poliésteres contienen unidades de tetrafeniltiofeno.

Las poli(amidas-imidas) que contienen este compuesto pueden ser preparadas de 2 maneras que son:

- 1.- Por policondensación.- utilizando una diamina aromática, el tetrafeniltiofeno con 4-cloroformometil seguido por una ciclohidratación térmica.
- 2.- Por etapas.- En el cual es empleado diisocianato tetrafeniltiofeno y anhídrido trimetílico y la diamina aromática.

La introducción de unidades de tetrafeniltiofeno en la poliamida dá como resultado una poli(amida-imida) soluble, con una Tg alta y una elevada estabilidad térmica. De esta manera, estos compuestos pueden ser muy útiles en el procesamiento de materiales poliméricos a altas temperaturas (Chin, et al. 1992).

Las aramidas y las poliamidas son conocidas por sus excelentes propiedades de moldeo. Las aramidas pueden ser utilizadas en forma de pulpa y fibras y las poliimidas en forma de película y recubrimiento. Sin embargo, su aplicación industrial en moldeo de plásticos es restringida debido a su elevada Tg y su alto punto de fusión.

Otros nuevos polímeros son los aromáticos segmentados, los cuales poseen un alto grado de moldeo como plásticos de ingeniería y tienen excelentes propiedades. Como ejemplo de estos polímeros están el poli(eter- sulfonado)- amida y poli(eter- sulfonado)imida que son copolímeros sintetizados con una técnica convencional de extensión de cadena de SEDA con compuestos aromáticos como ácido dicarboxílico y clorhídrico para formar el PES-amida y compuestos dianhídricos tetracarboxílicos para la PES-imida (Yoshiyuki, 1992).

2.6 Características de las aminas.

La acción química de las aminas se modifica notablemente por la naturaleza del grupo amino; esto es, según sea primario, secundario o terciario. Las aminas terciarias, por la razón de que no tienen átomos de hidrógeno enlazados al átomo de nitrógeno, solo pueden formar sales cuaternizadas.

Muchas aminas son intermediarios valiosos y los aminoderivados aromáticos son particularmente útiles en la preparación de colorantes y compuestos químicos para el caucho. Las aminas primarias y secundarias con frecuencia son caracterizadas en forma de amidas.

Aminas alifáticas.- Las aminas primarias (C_1 a C_8) son completamente miscibles en agua, alcohol y éter. Según se aumenta su peso molecular (de C_6 en adelante) se reduce su solubilidad. Con la introducción de más grupos aminos se aumenta mucho el punto de ebullición. Para este trabajo la amina alifática escogida para reaccionar con el SMA fué la dodecilamina (Kirk y Othmer, 1961).

Aminas aromáticas.- La diamina empleada en el presente trabajo fué la 4,4' diamino difenil éter. Entre las características que posee es su elevada temperatura de descomposición térmica (190°C), su bifuncionalidad ya que tiene dos grupos amino por los cuales puede reaccionar, elevado punto de fusión, lo que la hace una amina ideal para ser utilizada en el proceso reactivo, en el que se manejan temperaturas de $180-230^{\circ}\text{C}$.

2.6.1 Uso de la diamina 4,4' diamino difenil éter en la formación de poliimidas o compuestos en materiales poliméricos.

La diamina 4,4' diamino difenil éter se utiliza para la formación de poliimidas cuando reaccionan con el anhídrido maleico, las cuales tienen diferentes usos de acuerdo a las características obtenidas. Esta amina también forma parte de la composición de algunos compuestos poliméricos como los siguientes (Chemical Abstracts, 1990, 1991):

- a).- Formación de una poliimida utilizada como película de recubrimiento. La película se forma en depósitos de vapor de dianhidrido pirometílico. La diamina es calentada a 168- 172 °C.
- b).- Preparación de una poliimida con buenas propiedades mecánicas. Se obtienen las placas que tienen una alta cristalinidad. Esta poliimida es preparada con la diamina y el dianhidrido pirometílico en una solución de disolventes polares y no polares.
- c).- En compuestos Ácido, que son polímeros que contienen en la composición poliimida éster ácido y son utilizados en la formulación de resinas fotoresistentes. El polímero resultante tiene una elevada estabilidad térmica.
- d).- Composición de polímeros siloxanos ácidos. Estos materiales son utilizados como aislantes en semiconductores, debido a su buena adhesión y su resistencia a la corrosión.
- e).- Formación de una poliimida usada en la manufactura de tableros para circuitos. Las características de estos tableros muestran una fuerte adhesión y un pequeño coeficiente de expansión.
- f).- Preparación de poliimidas para la innovación de películas UPILEX. Este material presenta una alta resistencia al calor, radiación y compuestos químicos. También presenta excelentes propiedades

criogénicas, alto módulo a la tensión, baja absorción de agua y permeación de gases.

g).- Formación de poliimidas resistentes al calor

h).- Compuestos ácido- base Estos compuestos dan una resina fotosensible y resistente a los rayos ultravioletas.

2.7 Caracterización de los polímeros.

Una vez que se obtiene el polímero de interés, hay que caracterizarlo, es decir determinar sus propiedades físicas y químicas, sobre todo si es un nuevo material.

Existen muchas pruebas de caracterización. Sin embargo, solo se seleccionan aquellas que son aplicables al material y que ayudan a la determinación de las propiedades de interés. Hay muchas técnicas útiles para elucidar estructuras moleculares. Anteriormente se utilizaron los métodos químicos por vía húmeda, pero en la actualidad los métodos instrumentales de dispersión por rayos X, espectrofotometría de absorción, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas han proporcionado los medios en la determinación e identificación de las estructuras.

Hay un gran número de propiedades (en su mayoría físicas) que se evalúan en un material y son propiedades térmicas, solubilidad, estabilidad, comportamiento mecánico, etc.

PRUEBAS ANALITICAS QUE DETERMINAN PROPIEDADES FISICAS.

2.7.1 Propiedades térmicas.

- a).- Termoplásticidad. Con esta prueba se puede saber si el material de estudio es un termoplástico (que se ablanda o funde al ser calentado), o termofijo (cuando al calentarlo se descompone antes de fundir).
- b).- Temperatura de transición vítrea (Tg).- Esta es una característica de los polímeros amorfos, los cuales se transforman en líquidos viscoelásticos en los que las cadenas están constantemente en movimiento cambiando su forma y deslizándose unas sobre otras. A temperaturas muy bajas, el mismo polímero sería un sólido vítreo, rígido y frágil (Ureta, 1989).

(Tg) suele tomar el valor de la mitad o dos tercios de la temperatura de fusión (Tm) para todos los polímeros cuando las temperaturas están en grados absolutos. Las desviaciones a esta regla se deben a distribuciones poco usuales de peso molecular, rigidez en la cadena y simetría (Billmeyer, 1962).

Los factores que determinan la (Tg) son los que afectan a la posibilidad de rotación de los segmentos moleculares en los enlaces simples de las macromoléculas de los polímeros. A continuación se analizan los más importantes.

Flexibilidad o rigidez de la cadena principal las cadenas moleculares formadas a base de enlaces -C-O- son más flexibles que las que contienen enlaces -C-C- (por tener un ángulo de 180°). La introducción de anillos, tales como el grupo p-fenileno, en la cadena principal tiene un marcado efecto de incremento de rigidez y en consecuencia de la Tg.

Tamaño posición y rigidez de los grupos sustituyentes y cadenas laterales. La Tg aumenta con sustituyentes más voluminosos, cadenas laterales menos flexibles, de mayor polaridad e, incluso, por la simetría de la sustitución.

Formación de enlaces secundarios. Estos pueden ser debidos a dipolos o enlaces tipo puente de hidrógeno, que dan origen a una disminución de la movilidad de las cadenas, incrementando la Tg.

El peso molecular o grado de polimerización. Un polímero de bajo peso molecular tiene, en proporción a su masa, un gran número de segmentos finales de cadena y éstos disponen de mucha mayor movilidad que los segmentos intermedios; es decir a mayor peso molecular corresponde una mayor Tg.

El entrecruzamiento o reticulación entre las cadenas dificulta la movilidad de los segmentos de las cadenas, incrementando la Tg.

c).- **Estabilidad térmica.** La estabilidad térmica de un material se prueba a temperaturas elevadas cuando el material se oscurece, hay desprendimiento de gases, se abrillanta y hay un incremento o decremento en la fluidez.

d).- **Homogeneidad.** La presencia de más de una fase se detecta observando los cambios de opacidad con la temperatura (Sánchez, 1993).

Las propiedades mencionadas anteriormente se determinan por Análisis térmico diferencial (ATD), Calorimetría diferencial de barrido (CDB) y por análisis termogravimétrico (ATG).

Solubilidad

El estudio de la solubilidad es fundamental en la caracterización. Cuando se tiene un polímero resistente a disolventes comunes, se complica o se hace imposible la determinación de la estructura molecular del

material. Los parámetros que influyen en la solubilidad son: la estructura química; el peso molecular, que es inversamente proporcional a la solubilidad; la cristalinidad, ya que los polímeros cristalinos son bastante insolubles debido a las interacciones cristalinas y polímero-polímero; el entrecruzamiento, porque los polímeros muy entrecruzados no se disuelven.

Estabilidad

La estabilidad que se determina en un material polimérico puede ser de 3 tipos:

- a).- Química: Se evalúan los cambios de peso y flexibilidad de la muestra cuando ésta es sumergida en agua fría, agua hirviendo, soluciones de ácido acético, NaCl, H_2SO_4 y NaOH.
- b).- Ambiental: La muestra se somete a condiciones simuladas de luz solar, humedad, lluvia, etc. Se verifican cambios de color, el aspecto superficial y propiedades mecánicas.
- c).- Térmica: Se expone la muestra durante unas 24 hrs. a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno y se cuantifican cambios en el peso, color, solubilidad.

Propiedades mecánicas.

Es importante conocer la deformación continua del polímero, y sus elementos elásticos y viscosos, así como su módulo de relajación. Combinando las medidas elásticas y dinámicas pueden establecerse las propiedades reológicas.

Los módulos de Young vienen dados por:

$$E^* = E' + iE''$$

y los módulos de corte por:

$$G^* = G' + iG''$$

La parte real de los módulos en el caso de amortiguamiento muy ligero es la misma que la de los módulos convencionales E y G. Los módulos imaginarios determinan la disipación de la energía de deformación en forma de calor. El factor de disipación es la tangente de pérdida ($\tan \delta$) que se define como E''/E' o G''/G' .

Para obtener mayor información deben combinarse varias técnicas: vibracionales libres, vibracionales forzadas en resonancia y vibracionales forzadas sin resonancia. Las frecuencias pueden ir desde 10^{-2} a 10^7 ciclos por segundo, los módulos desde 10^5 a 10^{11} dinas/cm² y la tangente de pérdida desde 0.01 hasta 3. Los módulos de corte son determinados por análisis dinámico mecánico DMA (Houwink, et al. 1967).

2.8 Técnicas utilizadas en la caracterización de los polímeros.

2.8.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

Existen dos métodos instrumentales para la determinación de espectroscopia de infrarrojo; un método antiguo dispersivo: en el cual los prismas son usados para dispersar la radiación IR, y el otro más reciente el método de la transformada de Fourier, que utiliza el principio de la interferometría.

Las ventajas que representan estos métodos es que requieren una cantidad pequeña de muestra, es rápido, directo y no destructivo (Weast, 1988).

Con esta técnica y debido al cambio de estructura entre el monómero y el polímero, los espectros de infrarrojo muestran diferencias características que se pueden explotar para seguir el curso de una polimerización. Con este método podemos identificar los componentes principales de una cadena estructural, distinguir isómeros configuracionales, detectar y medir cristalinidad, determinar la

composición del copolímero y distribución, detectar reacciones químicas de oxidación o degradación (Sánchez, 1993).

2.8.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN-H)

Una técnica espectroscópica simple como la RMN proporciona mucha información que es de gran utilidad en la química de los polímeros. Las unidades estructurales de los polímeros son identificadas con una combinación de datos químicos. Con instrumentos modernos de RMN de muy alta resolución se puede seguir la secuencia de una polimerización identificando la estructura del prepolímero y del monómero en la reacción (Rabek, 1980).

El principio de RMN se basa en que la mayoría de los núcleos (incluyendo el protón) y el electrón tienen campos magnéticos propios, pero los efectos de los campos nucleares son demasiado pequeños para poder observarse. Sin embargo, en un campo magnético intenso los núcleos pueden adquirir una orientación específica con los correspondientes niveles de energía nuclear. Así surgieron algunas técnicas para poder detectar las pequeñísimas cantidades de energía absorbida o emitida cuando el núcleo pasa de un nivel energético a otro. Esto es lo que mide la resonancia magnética nuclear o RMN (Weast, 1988).

2.8.3 Calorimetría diferencial de barrido (CDB) y análisis térmico diferencial (ATD).

El CDB es más reciente que la técnica ATD y es un método que estudia cuantitativamente la transición térmica del polímero. En ambas técnicas la muestra de polímero puesta en atmósfera de N₂ es calentada y se detectan y miden las transiciones térmicas del polímero. La muestra se calienta en un pequeño recipiente de aluminio (oro o grafito a temperaturas de aprox.

800 °C). y la referencia es otro recipiente vacío o un recipiente que contenga un material inerte en el intervalo de temperatura de interés. Las pequeñas muestras varían de 0.5 a 10 mg. Con estos dos métodos se proporciona la misma información con las diferencias propias de los instrumentos. Con ATD, ambas muestras, la de análisis y la de referencia se calientan en la misma fuente de calor y se registra la diferencia de temperatura (ΔT) entre las dos. Cuando la transición ocurre en la muestra (por ejem. fusión o la reacción de entrecruzamiento) y si la reacción es endotérmica, la temperatura de la muestra es menor que la de referencia, si es exotérmica es mayor. Con CDB la muestra y la referencia son calentadas individualmente, y la energía adicionada a las dos es constante. En este caso se registra la diferencia de potencial eléctrico entre la muestra y la referencia ($d\Delta Q/dT$) cuando hay alguna transición térmica (Macrenzić, 1970).

2.B.4 Análisis termogravimétrico (ATG).

El ATG es usado para determinar la estabilidad térmica del polímero. Este método está basado en la medida continua de peso en una balanza sensible (termobalanza) con una muestra de material; la temperatura se incrementa y se realizan las determinaciones en aire o atmósfera inerte. Los datos son recopilados en un termograma de peso vs. temperatura. La pérdida de peso es debida a la evaporación del disolvente en la muestra, pero a temperaturas altas es el resultado de la descomposición del polímero. La ATG puede ser usada para caracterizar polímeros (como por ejem. el HCl en el poli(cloruro de vinilo). La pérdida de peso puede ser correlacionada con el porcentaje de cloruro de vinilo en el copolímero. La ATG también es útil para la determinación de compuestos volátiles, y otros aditivos (Billmeyer, 1984).

2.8.5 Análisis dinámico mecánico (ADM).

El análisis dinámico mecánico ADM es una técnica sensible para la caracterización e interpretación del comportamiento mecánico de los materiales. El concepto de ADM está basado en la respuesta viscoelástica de los materiales sujetos a pequeñas fuerzas de oscilación. En este análisis la muestra es deformada cíclicamente midiendo la deformación en función de la temperatura. La información que puede ser obtenida es la relajación mecánica del material. Los modos de vibración más utilizados son: doblado reversible, tensión axial, torsión y corte (Campbell, 1985).

2.8.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los electrones son usados para producir una señal que modula la emisión de rayos catódicos en el tubo, produciendo una imagen de superficie de la muestra en 3 dimensiones. La MEB es utilizada para estudios morfológicos de la superficie, pero también da información de superficie topológica con una resolución de cerca de 100 Å. Su aplicación incluye estudios de dispersión de pigmentos en pinturas, en ruptura de los recubrimientos, límites de fase en mezclas de polímeros inmiscibles, estructura de polímeros de espuma y deterioro de adhesivos (Polymer, 1985).

2.9 Equipo utilizado para el mezclado y extrusión.

2.9.1 Mezcladora Rheomix.

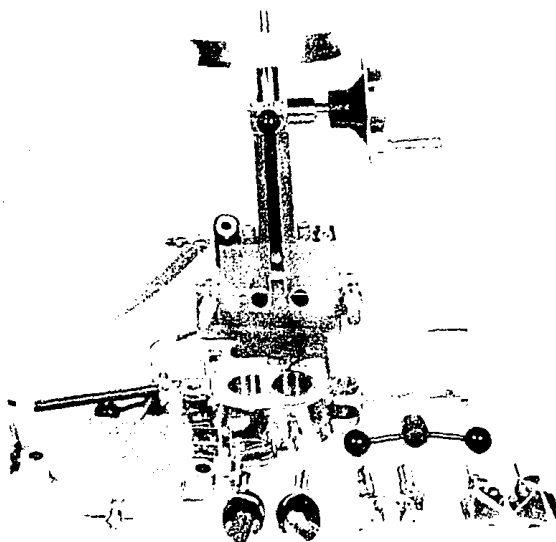
Para llevar a cabo el mezclado se utilizó una mezcladora RHEOMIX modelo 254 tipo Banbury que se muestra en la Fig. 2.1 y tienen las siguientes características:

Capacidad = 60 g

Rotores tipo Roller (alto cortante)

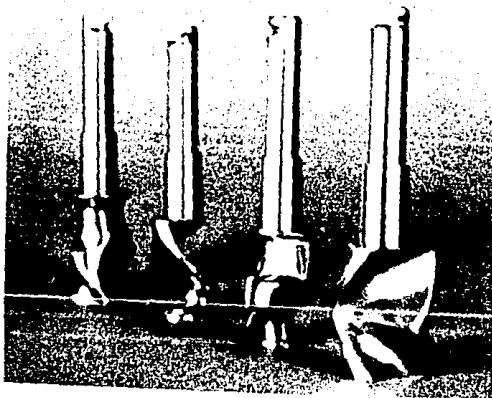
Cámara hermética

Se controla la temperatura y la velocidad de los rotores.



2.9.2 Tipo de rotores utilizados en las mezclas.

En la Fig. 2.2 se muestra el rotor tipo Roller. Este rotor es adecuado para mezclas de termoplásticos, ya que su geometría curvada-angular se diseñó para impartir un esfuerzo relativamente grande a la mezcla y crear un mezcado intensivo entre los rotores y las paredes de la mezcladora. Algunos termofijos, como los fenólicos y epóxidos se pueden mezclar utilizando este tipo de rotores (Tovar, 1992).



2.9.3 Equipo utilizado para la extrusión.

La reacción se llevó a cabo en un extrusor de husillo simple marca Haake Rhecord Torque Rhometer modelo 400 como el que se muestra en la Fig. 2.3.

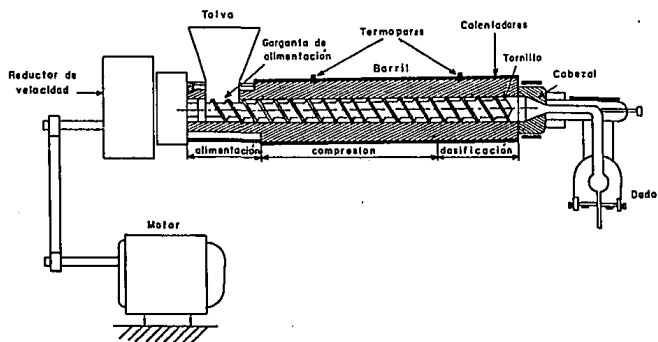


Fig. 2.3 Extrusor de husillo simple marca Haake Rhecord modelo 400

Características del extrusor

Longitud = 71 cm

Relación L/D = 25

Díametro del Barril = 3/4 "

Potencia = 3000 watts

Gasto másico máximo = 60 g/min

Gasto teórico = 50 g/min a 100 RPM

Husillo de filete cortante

Compresión 3:1

2.9.4 Características del husillo utilizado en la extrusión.

En la Fig. 2.4 se muestra el esquema del husillo y las 3 zonas características del proceso de extrusión.

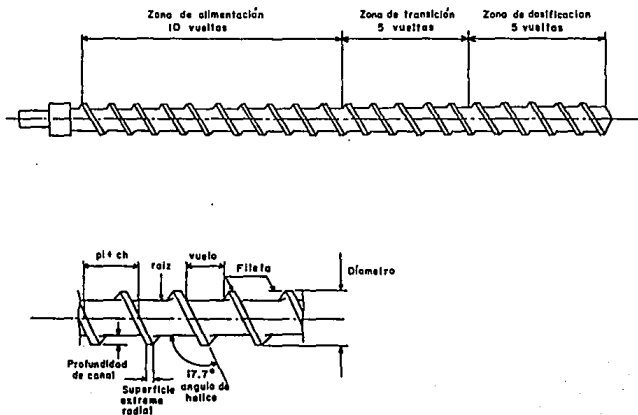


Fig. 2.4 Husillo de Filete cortante

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la realización de este trabajo, se hizo la caracterización de las materias primas: poliestireno anhídrido maleico (SMA), la amina alifática (dodecilamina), la diamina aromática (4,4'-diamino difenil éter), polibutadieno líquido y anhídrido maleico. Posteriormente se procedió a determinar las condiciones de operación en el extrusor como son el perfil de temperatura y la velocidad del husillo, así como también las formulaciones utilizadas en las mezclas para las reacciones. Finalmente se escogieron los métodos y las condiciones para la caracterización de los productos.

Los porcentajes de aminas utilizados en las extrusiones fueron: dedecilamina del 2 al 6 % y de 4, 4' diamino difenil éter del 1 al 4 %.

3.1 Materias Primas.

Las materias primas empleadas en este trabajo fueron: poliestireno anhídrido maleico (SMA) en forma de pellets de (Cadon, Monsanto) conocido comercialmente como DMC 250, el cual contiene la siguiente relación en peso:

Estireno E	65- 71 %
Anhídrido maleico AM	24- 26 %
Metacrilato de metilo MAM	5- 9 %

Dodecilamina ($C_{12}H_{27}N$). Es un sólido de peso molecular de 185.35, un punto de fusión de 28- 32 °C y un punto de ebullición de 247- 249 °C (Aldrich, 1990).

4,4' diamino difenil éter ($C_{12}H_{12}N_2O$). Se obtiene en forma de polvo con un peso molecular de 200.24 un punto de fusión de 186- 187 °C y un punto de ebullición de 407.7 °C (Kirk y Othmer, 1961).

Polibutadieno líquido proporcionado por Industrias Resistol (IRSA) de pesos moleculares de 10,000, 30,000, 81,000, y 118,000 y con una relación disolvente polibutadieno de 6: 1. El disolvente utilizado es ciclohexano.

Anhidrido maleico ($C_4H_2O_3$). Es un sólido con un peso molecular de 98.06, densidad 1.48, punto de fusión $52.8^\circ C$ y punto de ebullición de $202^\circ C$ (Weast, 1988).

Polibutadieno funcionalizado. La funcionalización se llevó a cabo con polibutadieno de peso molecular de 10,000 y 30,000 a diferentes porcentajes de injerto. Estas muestras fueron extruidas junto con otra proporcionada por IRSA R-131.

Caracterización de las materias primas.

- IR Se trabajaron en película empleando $CHCl_3$ como disolvente, después se evaporó el disolvente.
- CDB La velocidad de calentamiento fue de $10^\circ C/min$ con panel abierto y atmósfera de N_2 , el intervalo de temperatura fue de 50 a $220^\circ C$.
- RMN Se utilizó $CDCl_3$ como disolvente, en el intervalo de desde 0 a 10 ppm, utilizando como estándar interno TMS.
- ATG Se utilizó atmósfera de N_2 , velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$, en un intervalo de temperatura de ambiente hasta $400^\circ C$.
- ADM Las muestras se corrieron a frecuencia fija de 0.1 Hz en un intervalo de temperatura de 100- $200^\circ C$ y amplitud de oscilación de 0.5 mm. Las dimensiones para estas placas son de 14 X 1.2 X 70 mm.
- Microscopía electrónica. Los ángulos de observación fueron de 0° y 60° a diferentes ampliaciones en un intervalo de 750-10000 X.

3.2 Funcionalización de polibutadieno.

La funcionalización de polibutadieno con anhídrido maleico se basó principalmente en el artículo de Sheng, et al, 1990.

3.2.1 Síntesis.

La síntesis se hizo en solución utilizando como disolvente tolueno y como iniciador peróxido de benzoino a una temperatura de 65- 70 °C, con las cantidades de compuestos indicadas en la tabla 3.1.

TABLA 3.1

Cantidades de compuestos utilizadas en la funcionalización de polibutadieno.

Muestra	Mn = 10,000	Mn = 10,000	Mn = 30,000
	1	2	3
Tolueno (ml)	300	300	300
Polibutadieno (g)	36	36	36
Anhídrido maleico (g)	58.8	58.8	90
Peróxido de benzoino (g)	0.6	0.6	0.6
Tiempo de reacción (hrs)	4	5	2.5

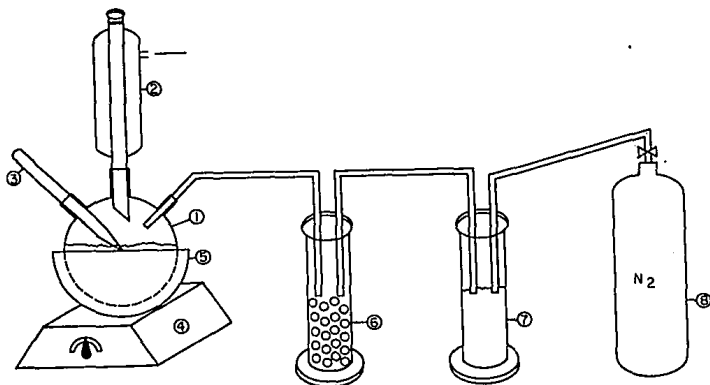
Para llevar a cabo la reacción se utilizó tolueno seco, el cual se secó reflujiéndolo durante 2.5 hrs y posteriormente se destiló para eliminar el contenido de agua que pudiera tener.

Para evitar una reacción de oxidación se hace pasar N_2 al sistema. El N_2 se pasa a través de una solución de Fisher's, por una columna rellena de KOH, para que el O_2 que contenga éste se quede disuelto en estas soluciones.

Preparación de la solución de Fisher's

En 50 ml de agua se disuelven 2 g de pirogalol y 6 g de KOH a temperatura ambiente.

La síntesis del polímero se efectúa en un sistema como el que se muestra a continuación:



1-Matraz redondo de 3 boquillas
2-Refrigerante
3-Termómetro
4-Reóstato

5: Canastilla térmica
6: KOH
7: Pirogalol
8: Tanque de nitrógeno

El procedimiento para la reacción es el siguiente:

Se adiciona a un matraz de 3 bocas, provisto de un refrigerante el tolueno seco y después se agrega el polibutadieno líquido. Se acciona el agitador magnético para homogeneizar el polibutadieno líquido en el tolueno. Posteriormente se agrega el anhídrido maleico y se agita hasta disolverlo en el medio. Durante todo el proceso que dura la reacción se burbujea N_2 , para evitar la presencia de O_2 en ésta. Una vez que se estabiliza la temperatura y se homogeneiza la solución, se agrega el iniciador disuelto en una pequeña cantidad de tolueno y a partir de este momento se toma el tiempo de reacción.

Se deja la reacción en estas condiciones el tiempo necesario para lograr el porcentaje de injerto requerido según lo sugiere Sheng, et al, 1990. Una vez que ha concluido el tiempo de reacción, se desmonta el matraz, se vacía la mezcla en un vaso de precipitado y se adiciona metanol en exceso para que el polímero precipite. Para separar el precipitado, se filtra en un embudo de fondo poroso y éste se vuelve a disolver en tolueno, para eliminar el anhídrido maleico en exceso que pudiera contener. Este procedimiento se repite 4 veces para purificar el polibutadieno funcionalizado. Una vez purificado el polibutadieno, el disolvente se elimina del producto secándolo en una estufa de vacío a unos $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 hrs.

Caracterización.

- IR Los espectros se trabajaron en película empleando $CHCl_3$ como disolvente y otros en pastilla utilizando KBr.

3.3 Determinación del contenido de anhídrido maleico en el polibutadieno funcionalizado.

La determinación del contenido de anhídrido maleico se basó en la técnica del artículo de Gaylord, et al, 1989, que se hace por titulación preparando previamente las siguientes soluciones: 0.05 N de KOH en solución etanólica y 0.05 N de HCl en solución de isopropanol usando como indicador azul de timol disuelto al 1 % en DMF (Dimetil formamida).

3.3.1 Valoración de la solución de ácido clorhídrico con carbonato de sodio (Georg, et al, 1984).

- 1.- Se secan 2 g de carbonato de sodio a 110 °C durante 4 hrs.
- 2.- Se pesan con exactitud 3 muestras de 0.2 a 0.25 g (para evitar la absorción de humedad del aire) en matraces de 250 ml y se disuelven en 50 ml de agua.
- 3.- Se añaden de 2 a 3 gotas de indicador rojo de metilo a cada matraz. Se titula con la solución de ácido clorhídrico hasta el cambio gradual del indicador de amarillo a rojo. Entonces se hierve suavemente la solución durante 2 minutos (el color debe tornarse a amarillo). Se cubre el matraz con un vidrio de reloj, se deja enfriar a temperatura ambiente y se continúa la titulación hasta un cambio a rojo.
- 4.- Repitase la titulación cuando menos otras 2 ó 3 veces.
- 5.- Se calcula la molaridad o la normalidad del ácido de la manera siguiente:

$$N_{HCl} = M_{HCl} = \frac{(\text{mg de Na}_2\text{CO}_3 / 53.0 \text{ mg por meq de Na}_2\text{CO}_3)}{\text{ml de HCl}}$$

3.3.2 Valoración de la solución de hidróxido de potasio (Flaschka, et al, 1984).

- 1.- Por medio de una pipeta , se toma una alícuota de 25 ml de la solución de hidróxido de potasio, y se vierte en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, añadiendo 2- 3 gotas de fenoltaleína.
- 2.- Se titula con la solución de ácido clorhídrico previamente valorado, hasta la aparición del primer color rosa persistente. Se calcula la normalidad de hidróxido de potasio.
- 3.- Se repite la titulación cuando menos otras 2 veces.
- 4.- La normalidad se calcula de la manera siguiente:

$$N_{HCl} \quad V_{HCl} = N_{KOH} \quad V_{KOH}$$

$$N_{KOH} = \frac{N_{HCl} \quad V_{HCl}}{V_{KOH}}$$

Una vez valoradas estas soluciones, se determina el porcentaje de anhídrido maleico en el polibutadieno por titulación de la manera siguiente:

Se pesa 1 g de polímero y se disuelve en 150 ml de tolueno previamente humedecido*, se calienta esta solución hasta ebullición y se refluja durante 1.5 hrs. De esta solución caliente se toman alícuotas de 10 ml y se agregan 2 ó 3 gotas de indicador azul de timol. Se titulan con la solución de KOH etánolica hasta la aparición del color azul. Después se le añade 0.5 a 1 ml de exceso de la solución de KOH para que la solución tome un color azul fuerte. Posteriormente esta muestra se vuelve a titular con la solución HCl en isopropanol, hasta que el color azul cambie a amarillo. Este procedimiento de titulación se repite 3 ó 4 veces. Los cálculos se hacen de la manera siguiente (Orozco, 1985).

$$\text{No. de ácido (mg KOH/g)} = \frac{\text{ml KOH} \times \text{N KOH} \times 56.1}{\text{g de polímero}}$$

$$\text{MAH (\%)} = \frac{\text{No. de ácido} \times 98}{2 \times 561}$$

• El tolueno se humedece colocándolo en un embudo de separación, se le agrega agua destilada y se agita vigorosamente, se forman 2 fases de las cuales se separa el tolueno que se ocupa en la titulación.

3.4 Preparación de las muestras de SMA con dodecilamina en la mezcladora Rheomix.

Se hicieron varias pruebas de éstas mezclas para establecer las condiciones de operación como son: tiempo de fundido y de reacción, temperatura de procesamiento y velocidad del husillo, tomando en cuenta que el torque se mantuviera dentro de los límites establecidos, encontrándose las siguientes condiciones de operación.

T = 195 °C

V = 32 rpm

θ = 5 min.

Procedimiento

Una vez establecidas estas condiciones, se agregó primero el SMA puro, se mezcló durante 5 min. y se esperó a que se fundiera, después se agregó la dodecilamina. En el momento de agregar la dodecilamina, la temperatura se elevó hasta 205 °C y el torque también aumentó con concentraciones de dodecilamina del 5 %, 10 % y 15 %. Después, se esperó a que el torque y la temperatura disminuyeran y se estabilizaran, y se continuó mezclando durante otros 5 min.

Este mismo procedimiento se repitió con las concentraciones de dodecilamina del 10 y 15 %. Al realizar las reacciones de SMA con estas concentraciones se observó que al agregar la dodecilamina había un gran desprendimiento de gases como son: CO, CO₂, NO y NO₂ (Lenga, 1985) propios de la descomposición que sufre la dodecilamina a esta temperatura, como se puede observar en el TGA de la Fig. 4.10.

Caracterización

- IR Se trabajaron en pastilla empleando KBr
- CDB La velocidad de calentamiento fué de 10 °C/min con panel abierto y atmósfera de N₂. El intervalo de temperatura fue de 50 a 200 °C.

3.5 Preparación de muestras de extrusión.

Se seca el SMA puro en la estufa a una temperatura de 80 °C durante 24 hrs. para eliminar las trazas de agua que pueda tener. Una vez seco el SMA, se le agrega la dodecilamina previamente fundida y se mezclan muy bien estos materiales. Para el caso de la amina aromática 4,4' diamino difenil éter, ésta se muele muy bien en un mortero antes de mezclarse con el SMA. Para las muestras que contengan polibutadieno funcionalizado se le

adiciona primero el polibutadieno funcionalizado y se mezcla muy bien con los materiales anteriores.

Posteriormente, se le agrega el polibutadieno utilizado como lubricante y se mezclan muy bien estos materiales, para colocarlos en la tolva del extrusor. Una vez determinadas las condiciones de operación y colocado el material en la tolva se procede a la extrusión (reacción) del material

Las condiciones de operación utilizadas fueron las siguientes:

Para el caso de la dodecilamina en el extrusor Haake.

Velocidad de mezclado $V = 32 \text{ rpm}$

Perfil de temperatura $T = 175, 190, 210, 210 \text{ } ^\circ\text{C}$

Polibutadieno líquido utilizado como lubricante

M12-2 $M_n = 118,000$

M12-5 $M_n = 81,000$

- La cantidad de polibutadieno utilizado fue del 2 % en todos los casos.
- Los porcentajes de amina utilizados fueron del 2 al 6 %.

Para el caso del escalamiento del SMA con dodecilamina en el extrusor Werner & Pfleiderer.

Velocidad de mezclado $V = 15- 20 \text{ rpm}$

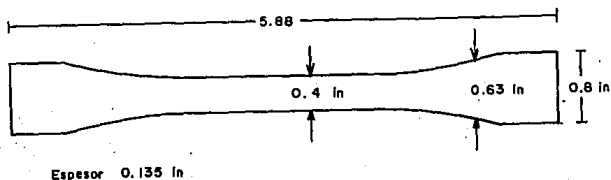
Perfil de Temperatura $T = 185-190-195-200-215 \text{ } ^\circ\text{C}$

- Polibutadieno líquido utilizado como lubricante de $M_n = 30,000$
- Los elástomeros utilizados en las reacciones fueron: polibutadieno funcionalizado RICON, proporcionado por IRSA e injertado con anhídrido maleico al 8 %, y un terpolímero en bloque estireno- butil- estireno funcionalizado con anhídrido maleico al 2 % (SEBSf).
- La cantidad de polibutadieno líquido utilizado como lubricante fue del 2 % para las muestras que contenían polibutadieno funcionalizado y de 3 % para las muestras que contenían SEBSf.
- Los porcentajes de dodecilamina utilizados fueron del 2 y 4 %.
- La formulación y las composiciones de las reacciones llevadas a cabo en el escalamiento con este tipo de extrusor se muestran en la tabla 3.3.

Caracterización de los productos extruídos con SMA y dodecilamina

- IR Se trabajaron en pastilla empleando KBr
- CDB La velocidad de calentamiento fue de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ con panel abierto y atmósfera de N_2 y el intervalo de temperatura fue de 50° a $200\text{ }^\circ\text{C}$.
- RMN Se utilizó CDCl_3 como disolvente en la obtención de estos espectros desde 0 a 10 ppm.
- ADM Las placas se hicieron a frecuencia fija de 0.1 Hz con un intervalo de temperatura de $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$. Las placas utilizadas para esta prueba tienen las dimensiones siguientes: (14 X 70 X 1.2) mm. y la amplitud de oscilación fue de 0.5 mm.
- TDC Se utilizaron barras de las dimensiones siguientes (0.27 X 0.52 X 4.5)in. y una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sumergidas en baño de aceite de silicón.
- Prueba de Impacto IZOD. Se utilizaron barras de las dimensiones siguientes: (0.32 X 0.5 X 2.51)in. la ranura para esta prueba fue de 2.5 mm. con un ángulo de 45 ° . El espesor nominal utilizado fue de 0.5 in. con un péndulo de masa de 1.020 lb y una longitud de 16 in. Las condiciones climáticas para esta prueba fueron, temperatura de $24\text{ }^\circ\text{C}$ y una humedad de 60 %.

- Prueba de elongación a la ruptura. La velocidad de elongación que se utilizó fue de 50 mm/min. y la forma y dimensiones de las probetas que se utilizaron se muestran a continuación.



- Esfuerzo a la cedencia y módulo de tensión. En estas pruebas se utilizaron las probetas de la forma y dimensiones descritas anteriormente.

Para el caso de las muestras con 4,4' diamino difenil éter extruídas en el Haake.

Velocidad de mezclado $V = 20$ rpm

Perfil de temperatura $T = 180, 185, 190, 215$ °C

- El polibutadieno líquido utilizado como lubricante fue de peso molecular de 30,000.

- Los porcentajes de amina probados fueron del 1 al 4 %.
- La relación en peso de polibutadieno utilizado como lubricante con respecto a la amina fue de 2: 1.

Para el caso de 4, 4' diamino difenil éter con polibutadieno funcionalizado.

Para la composición del 2 % de amina
Velocidad de mezclado V = 15 rpm.

Para la composición del 4 % de amina
Velocidad de mezclado V = 20 rpm.

Perfil de temperatura para todos los casos
T = 185, 185, 190, 215 °C

- El polibutadieno líquido utilizado como lubricante PB fue de peso molecular de 30,000.
- Los porcentajes de amina probados fueron del 2 y 4 % en peso. La formulación de las reacciones llevadas a cabo se muestran en la tabla 3.2.
- Los hules funcionalizados con anhídrido maleico y sus características se muestran en el capítulo de resultados.
- Las muestras M1, M2 y M3 de polibutadieno funcionalizado fueron sintetizadas en el laboratorio y adicionadas a la mezcla en forma de polvo (peso seco).
- La muestra R- 131 de polibutadieno funcionalizado fue proporcionada en forma líquida por IRSA y de esta forma adicionada a la mezcla.

Caracterización de los productos extruidos con SMA y diamina aromática y de SMA con la diamina aromática y el polibutadieno funcionalizado.

- IR Se trabajaron en pastilla empleando KBr
- CDB La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min con panel abierto y atmósfera de N₂. El intervalo de temperatura fue de 50 a 200 °C.
- ATG Se utilizó atmósfera de N₂, velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en el intervalo de temperatura ambiente a 400 °C.
- ADM Las placas se hicieron a frecuencia fija de 0.1 Hz con un intervalo de temperatura de 100- 200 °C. Las placas utilizadas para esta prueba tienen las dimensiones siguientes: (14 X 70 X 1.2) mm a una amplitud de oscilación de 0.5 mm.
- MEB Se tomaron microfotografías de las muestras a 2 ángulos de 0 y 60° y a diferentes ampliaciones (750- 10000 X).

3.6 Manejo del extrusor.

Se abre la llave de agua conectada al extrusor y se hace circular agua a temperatura ambiente. Después se abre la llave de aire conectada al extrusor. Posteriormente se conecta el extrusor a la corriente eléctrica y se enciende. Se eligen las temperaturas de las 4 zonas del extrusor en el tablero de control y se encienden los controles. Se deja aproximadamente 1.5 hrs. en estas condiciones a que las zonas se estabilicen a la temperatura indicada y permanezcan constantes.

Se pone a girar el husillo a una velocidad baja (15 rpm) durante 20 ó 30 min. y se espera a que se establezca la temperatura. Una vez seguido este procedimiento se elige la velocidad de extrusión y se colocan en la tolva una parte de los materiales previamente mezclados que van a ser procesados. El resto se va adicionando a tiempos posteriores.

3.7 Especificaciones del equipo empleado en la caracterización

Para la caracterización por Infrarrojo IR se emplearon dos Espectofotómetros: Un Modelo 399B y otro Modelo 1320 Perkin-Elmer (ambos de tipo dispersivo).

Para RMN se utilizó un Espectofotómetro Varian EM390 con una frecuencia de 90 MHz.

Para la técnica de CDB, se empleó un Calorímetro Diferencial de Barrido 910, celda CDB estándar, paneles de aluminio (con una temperatura máxima de uso de 600 °C), velocidad máxima de calentamiento de 20 °C, y una consola Modelo 9900 Du Pont.

Para todas las muestras analizadas de ATG, se empleó un equipo termoanalizador Du Pont Modelo 2000 con una celda adaptable a diferentes módulos (CDB, DTA y termobalanza).

Para la técnica de ADM se empleó un equipo Du Pont modelo 983. Que contiene una memoria RAM con capacidad de almacenamiento local y una interfase para comunicación modelo Du Pont 9900. El intervalo de frecuencia es de 2 a 85 Hz con una frecuencia fija de 0.001 a 10 Hz y con un intervalo de temperatura de ambiente hasta 500 °C.

Para la técnica de SEM se utilizó un Microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo T20 con un voltaje de 20 KVolts.

Para el escalamiento del procesamiento reactivo se utilizó un extrusor marca Werner & Pfleiderer tipo: Z5K- 30 de doble husillo con 3 zonas de mezclado y una capacidad de procesamiento de 30 Kg/h.

En el moldeo de las barras utilizadas para las pruebas de impacto y para la determinación de la TDC, así como para el moldeo de las probetas utilizadas en las pruebas mecánicas, se utilizó una inyectora de plásticos marca FAMA FM- 901250 con un motor de 25 HP de 3 fases y 50 ciclos.

Para la prueba de TDC se utilizó un equipo marca Tinius ~~W~~olsen, con cinco celdas de medición y pistones de 44 onzas con baño de aceite de silicon.

Para las pruebas mecánicas se utilizó un equipo INSTRON modelo 1122 de 115 volts. y 15 amp. con una frecuencia de 50-60 ciclos/s.

El IMPACTO IZOD se realizó con una máquina universal UNITED-STM-10.

El equipo utilizado para hacer la ranura en la prueba de impacto fue un equipo Sample Notcher, A Division of Alas Electric Devices. Co. Clave CS-93E.

T A B L A 3.2

Composición de muestras extruidas con 4,4' diamino difenil eter
y polibutadieno funcionalizado.

Muestra	Composición
M3-1	SMA + 2% AMINA + 3 % PB + 1 % F(M3)
M5-1	SMA + 4% AMINA + 4 % PB + 0.5 % F(M3)
M5-2	SMA + 4% AMINA + 8 % PB + 0.5 % F(M2)
M10-1	SMA + 2% AMINA + 4 % PB + 0.5 % F(M1)
M10-2	SMA + 4% AMINA + 8 % PB + 0.5 % F(M1)
M10-3	SMA + 2% AMINA + 4 % PB + 1 % F(M2)
M11-1	SMA + 2% AMINA + 4 % PB + 0.5 % F(M2)
M12-3	SMA + 2% AMINA + 2 % PB + 0.5 % F(R-131)
M12-4	SMA + 2% AMINA + 3 % PB + 1 % F(R-131)
M12-5	SMA + 4% AMINA + 5 % PB + 1 % F(R-131)

SMA copolímero poliestireno- anhídrido maleico, PB polibutadieno líquido de Mn = 30,000, utilizado como lubricante, M1 polibutadieno funcionalizado al 6.85 % de Mn = 30,000, M2 Polibutadieno funcionalizado al 3.2 % de Mn = 10,000, M3 Polibutadieno funcionalizado al 4.9 % de Mn = 10,000 R-131 Polibutadieno funcionalizado RICON al 8 % (proporcionado por IRSA).

TABLA 3.3

Composición de las muestras extruidas con las dos aminas y elástomeros funcionalizados.

Muestra	Composición
M1	SMA + 2 % dodecilamina + 2 % PB
M2	SMA + 2 % dodecilamina + 1 % PBf + 2 % PB
M3	SMA + 2 % dodecilamina + 1 % SEBSf + 3 % PB
M4	SMA + 4 % dodecilamina + 2 % SEBSf + 3 % PB

SMA copolimero poliestireno-anhídrido maleico, PB polibutadieno líquido de $M_n = 30,000$, utilizado como lubricante, PBf polibutadieno funcionalizado RICON al 8 % (proporcionado por IRSA), SEBSf terpolimero en bloque funcionalizado al 2 % con anhídrido maleico (Estireno- Etil- Butil- Estireno).

CAPITULO 4

RESULTADOS DEL PRODUCTO DE REACCION DEL SMA, DODECILAMINA Y ELASTOMEROS FUNCIONALIZADOS.

Este capítulo de resultados se dividió para su análisis en los temas siguientes:

- Caracterización de las materias primas.
- Reacción y caracterización del producto de extrusión reactiva del SMA con dodecilamina.
- Escalamiento reactivo y caracterización de SMA con dodecilamina y elastómeros funcionalizados.

4.1 Caracterización de las materias primas utilizadas en la reacción.

Se llevó a cabo la caracterización de las materias primas con el objeto de comparar los cambios ocurridos después de la reacción.

4.1.1 Terpolímero Industrial Estireno- Anhídrido maleico- metil metacrilato.

La caracterización de este material se hizo con las técnicas siguientes:

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO:

El espectro de infrarrojo característico del terpolímero se muestran en la Fig. 4.1 y las principales bandas son las siguientes:

Anhídrido maleico (AM).- Bandas de vibración longitudinal de C = O saturado en anillo de 5 miembros 1870- 1820 cm^{-1} y de 1800- 1750 cm^{-1} .

Metacrilato de metilo (MAM) C = O éster saturado acíclico de 1750- 1735 cm^{-1} .

Estireno (E).- Bandas de deformación C- H en 700 y 750 cm^{-1} . Bandas C=O vibración longitudinal de aromático en 1600, 1580, 1500 y 1450 cm^{-1} .

En la información reportada, el AM presenta dos bandas: una aprox. a 1860 cm^{-1} y otra a 1780 cm^{-1} . El MAM presenta una sola banda a 1755 cm^{-1} . Sin embargo, el AM presenta una banda adicional a 1725 cm^{-1} siempre que la proporción molar de AM sea mayor de 30 %. Esto hace que la banda del MAM en nuestro compuesto se confunda con la tercera banda del AM.

También se sabe que la relación existente en la intensidad de las bandas de E que se encuentran a 1494 y 1454 cm^{-1} en los espectros de los copolímeros SMA, cambian con la relación monómerica (Sánchez, 1993).

Caracterización por RMN-H.

En el espectro obtenido, se identificaron dos zonas de protones aromáticos y de alifáticos (el espectro se muestra en la Fig. 4.5).

<i>Tipo de protones</i>	<i>Desplazamiento (en ppm)</i>	<i>Integral</i>
Aromáticos	6- 7.3	X1
CH ₃ - O de MAM	3.7	X2
Alifáticos	1- 3.5	X3

Con el propósito de cuantificar la cantidad de los tres monómeros contenidos en el polímero, se midió la integral en la primera región mencionada, que corresponde a los 5 protones aromáticos del Estireno (Integral X_1).

La segunda integral X_2 corresponde a los 3 protones del grupo metóxido que pertenecen al MAM.

La tercera integral X_3 , comprende los 5 protones del metacrilato, los 2 protones del anhídrido y los 3 protones alifáticos del estireno.

Con esto se puede establecer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} 1 \quad H_E &= X_1/5 \\ 1 \quad H_{MAM} &= X_2/3 \\ 1 \quad H_{AM} &= (X_3 - ((3/5)X_1 + (5/3)X_2))/2 \end{aligned}$$

Resolviendo el sistema anterior de ecuaciones se obtiene el número de unidades de integración de cada monómero. Expresando estas magnitudes en forma porcentual, se obtiene la relación molar de cada compuesto en el polímero.

La proporción molar que resulta es de: 53: 45: 2 % mol de E: AM: MAM.

Caracterización por CDB.

La temperatura de transición vítrea fue de 149.51 °C y el termograma se muestra en la Fig. 4.7

Caracterización por ATG.

La temperatura de descomposición térmica para este terpolímero es de 307.26 °C, lo que significa que es un material térmicamente estable y a la temperatura de extrusión no sufre descomposición, como se muestra en la Fig. 4.9

4.1.2 Caracterización de las aminas.

Las aminas utilizadas para llevar a cabo este trabajo fueron la amina alifática (dodecilamina) elegida por su elevado punto de ebullición y la diamina aromática (4,4' diamino difenil éter) elegida por su elevada estabilidad térmica y su bifuncionalidad, ambas proporcionadas por Aldrich. Los estudios a los que se sometieron fueron IR y ATG. Estas fueron utilizadas sin ninguna purificación.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Los espectros de infrarrojo de estas aminas fueron comparados con los existentes en la literatura (Pouchert, 1985), coincidiendo todas las bandas de absorción características de estos compuestos obtenidas por IR.

CARACTERIZACION POR ATG.

Para el caso de la dodecilamina la temperatura de descomposición se inicia 82 °C y a 202 °C más del 50 % de la amina ha sufrido descomposición.

Para el caso de la 4,4'diamino difenil éter la descomposición empieza a una temperatura de 195 °C y a 225 °C se ha descompuesto un 10 %, por lo

que es térmicamente más estable y más adecuada para este tipo de reacción. El perfil de temperatura manejado en el extrusor es de 190- 210 °C, y puesto que es una amina bifuncional, tiene la capacidad de reaccionar por los 2 grupos reactivos que posee. Los termogramas se muestran en las Figuras 4.10 y 4.11 para la dodecilamina y la amina aromática respectivamente.

4.1.3 Caracterización del polibutadieno



ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Las bandas de infrarrojo características de este polímero fueron comparadas con las existentes en la literatura (Koenig, 1985) Las bandas que presenta el polímero se muestran en la Fig. 4.4 y son las siguientes:

$=CH$ Bandas que absorben en la región de 3100- 2975 cm^{-1} . Presenta además una deformación en la región 1420- 1290 cm^{-1} .

$(-CH_2)$ Absorbe en la región 990- 675 cm^{-1} .

Caracterización por CDB.

La temperatura de transición vítrea fue de -95 °C, como se muestra en la Fig. 4.8 y se comparó con la existente en la literatura encontrándose dentro del mismo intervalo de temperatura (Brandrup et al. 1975).

4.1.4 Caracterización del anhídrido maleico (C₄H₂O₃)

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

El espectro de infrarrojo del anhídrido maleico es comparado con el que existe en la literatura (Pouchert, 1985) y las bandas de absorción características de este compuesto coinciden con las reportadas en la literatura.

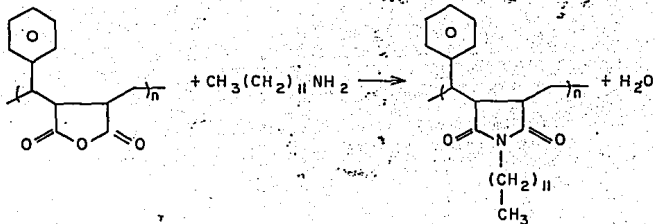
Punto de fusión.

El punto de fusión medido experimentalmente del AM es de 60 °C. Los datos de la literatura (Weast, 1988) reportan un punto de fusión de 52.8 °C. La diferencia que existe se debe a una pequeña cantidad de ácido succínico contenido en el anhídrido maleico.

4.2 REACCION Y CARACTERIZACION DEL PRODUCTO DE SMA CON DODECILAMINA REALIZADOS EN LA MEZCLADORA.

La preparación de muestras para la extrusión de SMA con dodecilamina y las condiciones de operación se describen en la sección 3.4 y 3.5 del capítulo de desarrollo experimental. Sin embargo, hay que mencionar que para establecer las condiciones de operación del extrusor (Temperatura y vel. de rotación), se hicieron algunas mezclas en la mezcladora Rheomix, en la que se determinó el tiempo de fusión del material a una determinada temperatura y velocidad, considerando que el torque estuviera dentro de los límites permitidos.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



4.2.1 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del producto de reacción.

En la Fig. 4.2 se observa que con el 5 % de dodecilamina se encuentran las siguientes bandas adicionales que no existen en el espectro IR de SMA puro y son características de está reacción.

- CH_3 , $-\text{CH}_2-$ Formación de metilenos y metilos que absorben en la región de $2962-2853\text{ cm}^{-1}$ y en el espectro corresponde al pico num. 1 que está localizado en la región de 2870 cm^{-1} .

$\text{C} = \text{N}$ Enlace de Imidas que absorbe en la región de $2962-2853\text{ cm}^{-1}$ en el espectro corresponde al pico num.2 y se encuentra en 1690 cm^{-1} (Pecsok and Donald, 1985).

Con las concentraciones del 10 y 15 % de dodecilamina no se encontró ningún cambio debido a que la reacción no se llevó a cabo. Esto se debe a que la descomposición de la amina es muy rápida a altas concentraciones y

a esta temperatura. Por ésto se concluyó que únicamente se trabajará a concentraciones menores e iguales del 5 % de amina y con las condiciones de operación anteriormente señaladas. Los espectros de infrarrojo con éstas concentraciones se muestran en el anexo B.

4.2.2 Caracterización por CDB del producto de reacción.

La Tg con una concentración de dodecilamina del 5 % sufrió una disminución de 8 °C con respecto a la del SMA debido a la reacción, ya que existe una mayor flexibilidad en la cadena principal originada por los grupos metilos y metilenos - (CH₂)₁₁- CH₃ de la amina, un menor entrecruzamiento, lo que facilita la movilidad de los segmentos de las cadenas (Ramos, et al. 1988).

Para las otras concentraciones de productos con dodecilamina los cambios en la Tg sufren una ligera variación del orden de 2 ó 3 °C por lo que pueden estar dentro del error experimental. Los termogramas se muestran en el anexo C.

Durante la extrusión se utilizó como lubricante polibutadieno líquido de diferentes pesos moleculares desde 10,000 a 118,000. Los que dieron mejor resultado fue el polibutadieno de peso molecular de 80,000 y 118,000, debido a que presentaban mayor peso molecular y por lo tanto mayor viscosidad, ayudando de esta manera a que la mezcla sea más homogénea antes de ser extruida.

4.3 RESULTADOS DE LAS REACCIONES LLEVADAS A CABO CON SMA Y DODECILAMINA EN EL EXTRUSOR HAAKE.

4.3.1 Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo.

En la Fig. 4.3 se muestra el espectro IR del producto de la reacción de SMA con 5 % de dodecilamina, en el que se encuentran las siguientes bandas adicionales con respecto al IR de SMA.

- CH₃, -CH₂- Formación de metilenos y metilos que absorben en la región de 2962- 2853 cm⁻¹ y en espectro corresponde al pico num. 1 que está localizado en la región de 2870 cm⁻¹.

C= N Enlace de Iminas que absorbe en la región de 1690- 1640 cm⁻¹ en el espectro corresponde al pico num. 2 y absorbe en 1690 cm⁻¹ (Simon, 1985).

En todas las reacciones llevadas a cabo para las concentraciones de dodecilamina del 2 al 6 % se encuentran las bandas adicionales descritas anteriormente. Con las características que nos proporciona este espectro se tiene una evidencia de que la reacción ha ocurrido. Más aún, otros estudios como RMN-H y CDB confirman esta evidencia, y además el ADM muestra algunas modificaciones mecánico- dinámicas que ha sufrido el nuevo material.

4.3.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear RMN-H

Una forma semicuantitativa de corroborar y cuantificar estos resultados es por RMN-H. La Fig. 4.6 muestra el espectro de resonancia de SMA con reacción (2% de dodecilamina). En esta figura se observa un pico en la región de 1 a 3 ppm del diagrama, que corresponde a la concentración de imida en la reacción en donde los grupos H⁺ de las imidas se observan claramente (Morrison and Boyd, 1971). Estos estudios ayudan a cuantificar

el porcentaje de dodecilamina que ha reaccionado. Este pico aparece en todos los estudios de RMN de los productos en que se ha llevado a cabo la reacción. Los espectros de RMN para las demás concentraciones se muestran en el anexo A.

El cálculo se hizo de la siguiente manera:

<i>Tipo de protones</i>	<i>Desplazamiento</i>	<i>Integral</i>
Aromáticos	6- 7.3	X ₁
Alifáticos de la imida	1- 3	X ₂
Alifáticos	1- 3.5	X ₃

Para cuantificar la cantidad de dodecilamina que ha reaccionado y se encuentra en el polímero en forma de imida, se midió la integral en la primera región mencionada, que corresponde a los 5 protones aromáticos del estireno (Integral X₁).

La segunda integral X₂ corresponde a los 25 protones de la imida (CH₂)₁₁- CH₃. La tercera integral X₃ corresponde a los 2 protones del anhídrido maleico y los 3 protones alifáticos del estireno.

Con esto se establece el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 1 \text{ H}_E &= X_1/5 \\
 1 \text{ H}_{\text{DOB}} &= X_2/25 \\
 1 \text{ H}_{\text{AM}} &= (X_3 - (X_1/5) - (X_2/25))/2
 \end{aligned}$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones se obtiene el número de unidades de integración de cada compuesto. Al expresar estas magnitudes en porcentaje, se obtiene la relación molar de cada compuesto en el polímero, y por lo tanto el porcentaje de amina que ha reaccionado. Los resultados se muestran en la tabla 4.1.

Con estos resultados y los espectros de IR se tiene la seguridad de que la reacción se ha efectuado, obteniéndose un nuevo material. El producto extruido presenta burbujas a concentraciones de dodecilamina mayores al 6 %.

Estas burbujas pueden deberse a la descomposición que sufre la dodecilamina a la temperatura de extrusión 175- 210 °C, como se observa en el termograma de ATG para esta amina. La descomposición empieza a partir de los 82 °C y a los 175 °C se ha descompuesto más de 50 % de la amina, por lo que los gases en forma de NO, NO₂, CO y CO₂ (Lenga, 1985) a estas concentraciones quedan atrapados en el extrusor. Como dicho extrusor no tiene venteo, se origina la formación de burbujas en el material extruido.

4.3.3 Caracterización por CDB.

La temperatura de transición vítrea para los productos que resultan de la reacción se muestran en la tabla 4.1, así como también el ΔT que resulta de tomar la temperatura al inicio y al final de la caída donde se encuentra la temperatura de transición vítrea (Tg).

Como se observa en la tabla 4.1, el ΔT de los productos es mayor al ΔT del SMA puro, debido a la heterogeneidad que existe en el sistema, ya que la matriz del polímero (SMA puro) ha sido afectada por la fase dispersa del elastómero en este (caso polibutadieno) y la reacción originada con la dodecilamina (Wiley & Sons. Inc, 1988). Esto dá origen a un material de buen procesamiento y con mejores propiedades mecánicas y de impacto. Los termogramas de CDB para la determinación de la Tg se muestran en el anexo C.

Puesto que el SMA puro es un material rígido, duro transparente y quebradizo el producto de la reacción da origen a un material, menos rígido, opaco y más resistente al impacto. La pérdida de la transparencia se debe a las microfases que existen en la matriz del nuevo polímero, las

cuales pueden ser observadas por microscopia diferencial de barrido (SEM) (Ottenbrite, et al. 1987).

T A B L A 4. 1

Porcentaje de dodecilamina que ha reaccionado y su temperatura de transición vítrea.

Concentración de dodecilamina %	Con. de dodecilamina que ha reaccionado %	Tg °C	Tg1 °C	ΔT °C
-	-	149.51	150.07	10.86
2	1.6	147.01	148.19	19.52
3	-	147.93	148.95	19.63
4	3.6	148.96	149.4	19.15
5	4.65	145.0	132.68	33.6
6	-	145.0	145.75	18.87

Tg temperatura de transición vítrea medida por CDB, Tg1 temperatura de transición vítrea calculada como el punto medio del inicio y final de la caída que se presenta en el termograma de CDB. ΔT valor que resulta de tomar la temperatura al inicio y al final de la caída donde se encuentra la Tg en el termograma de CDB.

La ligera disminución de la temperatura de transición vítrea se debe a que la proporción de estructuras flexibles aumenta debido a la presencia de grupos metilos y metilenos $-(CH_2)_{11}-CH_3$ y a la existencia de ramificaciones debida también a los mismos grupos. Por otro lado, el polibutadieno utilizado como lubricante que tiene una Tg de $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$, abate

también la T_g , por lo que ésta disminuye ligeramente (Ramos, et al, 1988).

Otra causa que se pudiera atribuir a la ligera disminución de la T_g es que se estuviera dentro del error experimental. Sin embargo, si se toma el mismo criterio para determinar el valor de T_g , es decir, tomar la temperatura de transición vítrea en el punto medio del inicio y final de la caída que se presenta en el termograma de CDB, se obtienen los resultados de T_{g1} que se muestran en la tabla 4.1. En estos nuevos valores de T_g se observa también esta disminución corroborando de esta manera las suposiciones hechas anteriormente. La disminución que presenta la T_g obtenida con este criterio, en el producto de reacción con una concentración de dodecilamina del 5 % es de 17.4 °C con respecto a la T_g del SMA puro y la ΔT es de 33.6 °C, por lo que puede observarse que a ésta concentración existe una mayor heterogeneidad en el sistema y el tamaño de las microfases es mayor, así como también mayor proporción de estructuras flexibles. Sin embargo, para el procesamiento a mayor concentración de dodecilamina, se tienen más dificultades.

4.3.4 Caracterización por ADM.

Los resultados del módulo elástico (G') y módulo viscoso (G'') en función de la temperatura a una frecuencia fija de 0.1 Hz se muestran en las Figs. 4.13 y 4.14 respectivamente. En la Fig. 4.13 se observa la dependencia del módulo elástico G' con respecto a la temperatura. El decremento lento y continuo que sufre el material en un intervalo de temperatura de 100 a 155 °C, refleja la heterogeneidad que existe en el sistema. Se observa también que conforme aumenta la concentración de dodecilamina 4, 5, y 6 % el módulo elástico disminuye, aumentando de esta manera la heterogeneidad en el material debido a la concentración de grupos reactivos (NH_2) de la dodecilamina.

Otra suposición de la disminución del módulo elástico (G') que se presenta en los productos de extrusión comparados con el SMA puro son que los enlaces covalentes del anhídrido maleico son rotos y reformados debido a la reacción con la dodecilamina dando origen a una imida en un tiempo

a la reacción con la dodecilamina dando origen a una imida en un tiempo corto pero suficiente para que el desenmarañamiento de la cadena ocurra y la reacción se lleve a cabo (Ottenbrite, et al. 1987).

En la Fig. 4.2.4 se observa que a una concentración del 4 % de dodecilamina el módulo viscoso tiene un comportamiento similar al del SMA puro, mientras que para el 5 % de dodecilamina presenta una ligera disminución a partir de una temperatura de 125 °C, mejorando su procesabilidad a temperaturas mayores de 125 °C. Mientras que para una concentración del 6 % de dodecilamina, el módulo presenta una caída drástica a partir de 130 °C por lo que presenta un comportamiento similar al módulo elástico y hace que el material fluya con más facilidad y sea más procesable a temperaturas elevadas.

En la Fig. 4.2.5 la tangente de pérdida ($\tan \delta$) aumenta para casi todas las concentraciones de dodecilamina, excepto a la concentración del 6 %. A partir de una temperatura de 145 °C, la tangente de pérdida de este material es casi constante, lo que indica que se conserva el balance entre las características elásticas y viscosas a altas temperaturas. Debido también a la poca estabilidad dimensional del material no se observa un comportamiento dinámico-mecánico completo por lo que no puede observarse el relajamiento que sufre el material en caso de existir.

4.4 ESCALAMIENTO REACTIVO DE SMA, DODECILAMINA Y ELASTOMEROS FUNCIONALIZADOS UTILIZANDO UN EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO WERNER & PFLEIDERER.

El escalamiento de estas reacciones se llevó a cabo en un extrusor de doble husillo con 3 zonas de mezclado marca Werner & Pfleiderer y para la realización de las pruebas mecánicas, térmicas y de impacto se hizo la inyección del material extruido para obtener las barras y las probetas con las características y dimensiones descritas en la sección 3.5 del capítulo de desarrollo experimental.

La composición de las muestras para estas reacciones se dan en la tabla 3.3 del capítulo de desarrollo experimental.

4.4.1 Caracterización por CDB.

La temperatura de transición vítrea para los productos de estas reacciones se muestran en la tabla 4.2, así como también los valores de ΔT y T_{g1} que se calcularon según la descripción 4.3.3 de este capítulo. Los termogramas son mostrados en el anexo C.

En la tabla 4.2 se observa que para los productos de reacción con SMA dodecilamina y elastómeros funcionalizados, la T_g presenta una ligera disminución con respecto al SMA puro, debido a la existencia de ramificaciones en la cadena principal de grupos flexibles como son metilos y metilenos $-(CH_2)_{11}-CH_3$ característicos de la reacción con dodecilamina y elastómeros funcionalizados. Por otro lado el polibutadieno utilizado como lubricante abate un poco la T_g , lo que hace que ésta disminuya ligeramente (Ramos, et al. 1988).

En esta tabla se puede observar que el ΔT del SMA puro es de $10.86^\circ C$ mientras que el ΔT del SMA que contiene 2 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante es de $13.15^\circ C$, lo que indica que en este

producto existe una mayor heterogeneidad debido a la presencia de polibutadieno en el sistema y la formación de microfases de un tamaño mayor que se originan al mezclarse estos dos polímeros.

TABLA 4.2

Temperatura de transición vítrea para los productos de extrusión de SMA con dodecilamina y elastómeros.

Muestra	T _g °C	T _{g1} °C	ΔT °C
SMA	149.51	150.07	10.86
SMA + 2 % PB	151.07	150.73	13.15
M1	145.63	145.62	15.06
M2	144.6	144.3	14.79
M3	144.13	144.7	13.61
M4	142.78	136.9	5.35

T_g temperatura de transición vítrea medida por CDB, T_{g1} temperatura de transición vítrea calculada como el punto medio del inicio y final de la caída que se presenta en el termograma de CDB. ΔT valor que resulta de tomar la temperatura al inicio y al final de la caída donde se encuentra la T_g en el termograma de CDB.

Al comparar la ΔT de las reacciones de SMA con 2 % de dodecilamina y 2 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante, se tiene que para la reacción en la que se utilizó el extrusor Haake de un husillo la ΔT es de 19.52 °C (ver tabla 4.1), mientras que para la reacción en la que se utilizó el extrusor de doble husillo Werner & Pfleiderer la ΔT es de 15 °C. Aquí se puede apreciar que en esta reacción la disminución en la ΔT indica que existe una mayor homogeneidad en el sistema y una disminución

en el tamaño de las microfases, debido a un mejor mezclado ya que este extrusor cuenta con dos husillos que tienen 3 zonas de mezclado. Para las reacciones M2 y M3 que contienen elástomeros funcionalizados la Tg y la ΔT presentan valores menores comparados con el producto de reacción de SMA y dodecilamina, por lo que se deduce que es un material más homogéneo debido a los elástomeros funcionalizados y al equipo utilizado.

Por último se analizará el producto de reacción con SMA, 4 % de dodecilamina y elástomeros. Esta reacción llevada a cabo en el extrusor Haake presenta una Tg de 148.96 °C y una ΔT de 19.15 °C, mientras que con la misma concentración de dodecilamina y 2 % de elástomeros funcionalizados (SEBSf) y llevada a cabo en el extrusor de doble husillo la Tg tiene un valor de 142.78 °C y la ΔT de 5.35 °C. Con estos valores se puede observar que la Tg de la segunda reacción presenta una disminución de 6 °C con respecto a la primera, (que es de 13 °C) debido a la presencia de elástomeros funcionalizados que originan una mayor homogeneidad.

Los valores de temperatura de transición vítrea Tg_i calculados según la sección 4.3.3 son muy semejantes a los obtenidos en los termogramas de CDB. Estos termogramas se muestran en el anexo C.

4.4.2 Efecto de la concentración de dodecilamina y de elástomeros funcionalizados en el torque del extrusor al llevarse a cabo la reacción.

En la Fig. 4.12 se muestra la gráfica de torque vs. tiempo para las reacciones llevadas a cabo con SMA, 2 y 4 % de dodecilamina, 1 % de polibutadieno funcionalizado y 1 y 2 % de SEBSf. En esta gráfica se observa que para la reacción con SMA y 2 % de dodecilamina que corresponde a la curva M1, la máxima conversión se alcanza en un tiempo de 150 seg. con un torque máximo de 65 %. Posteriormente, el torque se va incrementando lentamente hasta llegar a estabilizarse en un valor aproximado de 75 %. Para la reacción con la misma concentración de

dodecilamina y 1 % de polibutadieno funcionalizado la máxima conversión se alcanza en 75 seg con un torque del 60 %. Esta conversión se alcanza en un tiempo más corto con respecto a la anterior debido a que existe un número mayor de grupos reactivos en este caso grupos de anhídrido maleico contenidos en el polibutadieno funcionalizado.

Para las reacciones M3 y M4 que contienen SMA, 2 y 4 % de dodecilamina y 1 y 2 % de SEBSf respectivamente, se observa un aumento en el torque en los primeros segundos, obteniéndose la máxima conversión en un tiempo más corto para la reacción M4 debido a que esta muestra contiene una mayor concentración de grupos reactivos.

4.4.3 Prueba de deflexión al calor (TDC).

Los resultados de la prueba de deflexión al calor TDC se muestran en la Fig. 4.16 que son las 4 pruebas que se hicieron con SMA y 2 y 4 % de dodecilamina, con diferentes porcentajes de elástomeros funcionalizados y polibutadieno líquido utilizado como lubricante.

En esta gráfica se observa que la mayor TDC fué obtenida por la prueba M2 con un valor de 119 °C. En esta prueba se utilizó polibutadieno funcionalizado al 8 % y 2 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante. Sin embargo el valor más bajo de TDC fué de 112 °C con un contenido de 4 % de dodecilamina y 2 % del terpolímero en bloque (Estireno- etil- butil- estireno) funcionalizado al 2 % con anhídrido maleico (SEBSf), mientras que los valores intermedios quedaron en las pruebas M1 y M3. En la prueba M2 en la que se utilizó 2 % de dodecilamina y 1 % de polibutadieno funcionalizado al 8 % hubo una formación mayor de grupos imidas por lo tanto una mayor TDC ya que estos grupos hacen que el polímero sea más resistente a la temperatura y más estable térmicamente, aunque en las pruebas mecánicas se presentan algunas desventajas como se verán más adelante.

En las pruebas M2 y M3 en las que se utilizaron 2% de dodecilamina y 1 % de elástomeros funcionalizados (en este caso polibutadieno

funcionalizado al 8 % y SEBSf al 2 %) se observa que con mayor porcentaje de funcionalización en los elástomeros hay un número mayor de grupos imidas por lo que la TDC es mayor. Sin embargo, en cuestión de costos el terpolímero SEBSf presenta desventajas.

En la prueba M4 que se llevó a cabo con SMA 4 % de dodecilamina y 2 % de SEBSf se obtuvo un valor de TDC de 112 °C , aunque en las propiedades mecánicas hubo un ligero incremento. Lo que se pudo observar en esta prueba es que con un mayor contenido de dodecilamina y SEBSf, el procesamiento se dificulta más ya que el tiempo de procesamiento se incrementa y hay problemas en la alimentación, además de que el contenido en las materias primas aumenta y por consiguiente también el precio del producto y las propiedades no mejoran considerablemente con respecto a las otras pruebas. Por ésto, se recomienda utilizar únicamente el 2 % de dodecilamina y probablemente un contenido mayor de polibutadieno funcionalizado para incrementar la TDC. Aunque estos valores son muy buenos comparados con los que tiene el SAN-25 con una TDC de 86 °C o el ABS con 62.83 °C y Nylon-6 con 60.5 °C.

4.4.4 Prueba de impacto IZOD.

La prueba de impacto se realizó según el método ASTM-D256-C, con unas barras cuyo espesor es de 0.5 in. Los resultados de estas 4 pruebas se muestran en la tabla 4.3. Como puede observarse en esta tabla los resultados de la prueba de impacto más altos fueron para las muestras M1 y M4. Sin embargo el más bajo para la prueba M2 la cual contiene en su formulación polibutadieno funcionalizado al 8 %. Esta muestra obtuvo una elevada TDC como se mostró anteriormente, sin embargo el impacto y otras propiedades mecánicas se vieron un poco disminuidas. El valor de impacto de esta prueba es muy parecido al que tiene el SAN-25 que es de 0.288 Lbf-ft/in, no así su TDC que es de 86 °C. El Nylon-6 por ejemplo tiene una resistencia al impacto de 0.862 Lbf-ft/in y una TDC de 60.5 °C aunque una elongación muy grande. El ABS presenta un impacto de 0.99 lbf-ft/in y una TDC de 63 °C. El espesor utilizado en todas estas probetas para la prueba de impacto es de 0.315 in

Por los resultados obtenidos con estas pruebas vemos que se ha obtenido un material de mayor procesabilidad que el original SMA puro con una elevada TDC aunque un poco pobre en cuanto a la resistencia de impacto. Sin embargo esta propiedad puede ser mejorada añadiendo un mayor porcentaje de elástomero pero cuidando que el valor de la TDC no disminuya mucho.

T A B L A 4. 3.

Impacto IZOD de los productos de reacción de SMA con dodecilamina y elástomeros funcionalizados.

Muestra	Espesor (ln)	Impacto (lbf-ft/in)
M1	0.315	0.307
M2	0.312	0.293
M3	0.312	0.302
M4	0.314	0.305

M1 = SMA + 2 % Dodecilamina + 2 % PB

M2 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % PBF + 2 % PB

M3 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % SEBSf + 3 % PB

M4 = SMA + 4 % Dodecilamina + 2 % SEBSf + 3 % PB

SMA = Copolímero (Estireno- Anhídrido maleico)

PB = Polibutadieno líquido (Mn = 30,000)

PBF = Polibutadieno funcionalizado al 8 % (RICON)

SEBSf = Terpolímero en bloque funcionalizado al 2 % con Anhídrido maleico (Estireno-Etil-Butil- Estireno).

4.4.5 Pruebas mecánicas.

Estas pruebas fueron evaluadas según el método ASTM D-638. En la Fig. 4.17 se muestra la gráfica del valor del módulo de tensión de las 4 pruebas realizadas con 2 y 4 % de dodecilamina y diferentes porcentajes de elástomeros funcionalizados.

En la Fig. 4.18 se muestra la gráfica del porcentaje de elongación de las pruebas mencionadas anteriormente. En esta prueba puede observarse que el material es muy rígido. La prueba M2 es la que presenta una mayor elongación debido a que esta muestra contiene en su composición polibutadieno funcionalizado y este elástomero presenta grupos flexibles, lo que da a la cadena mayor flexibilidad. En las muestras M3 y M4 contienen SEBSf en su composición y este terpolímero tiene grupos fenilo que hacen que la molécula sea más rígida y presente una elongación menor. Como consecuencia de esto, la prueba M4 presenta la menor elongación ya que en su formulación contiene una mayor concentración de este terpolímero. Estos mismos criterios pueden aplicarse a la fuerza de tensión que se muestra en la Fig. 4.19.

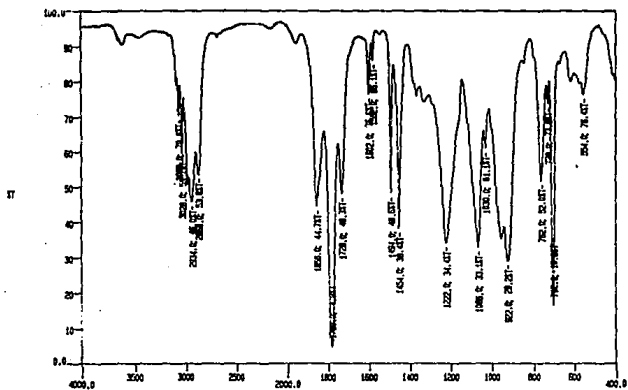


Fig. 4.1 Bandas de Infrarrojo para el copolímero SMA.

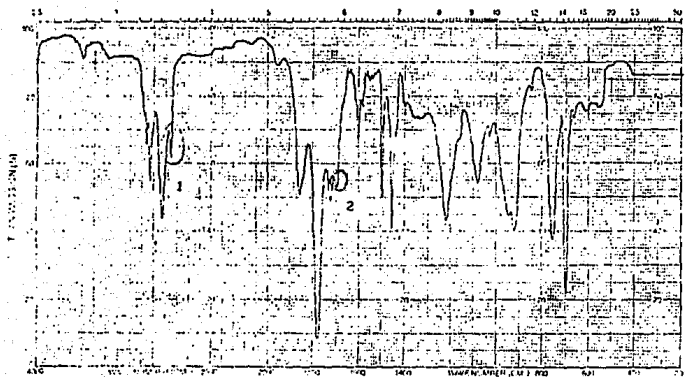


Fig. 4.2 Espectro de Infrarrojo para el producto de reacción de SMA con 5 % de dodecilamina realizado en la mezcladora.

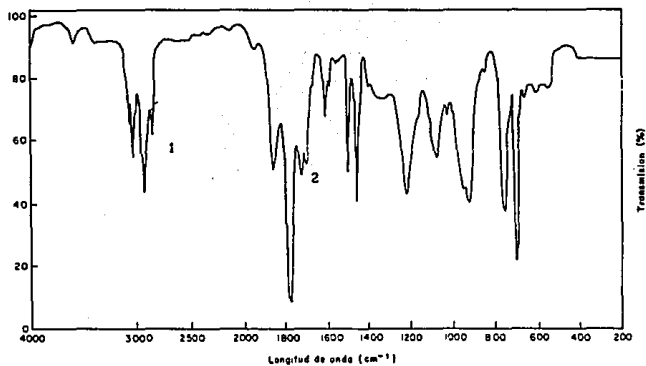


Fig. 4.3 Espectro de Infrarrojo del producto de reacción de SMA con 5 % de dodeclamina y 2 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante, realizado en el extrusor Haake.

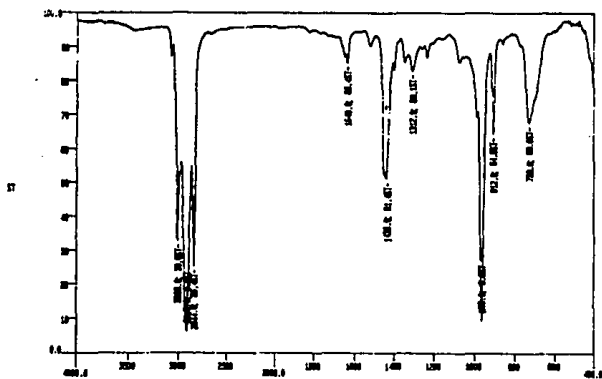


Fig. 4.4 Bandas de Infrarrojo que presenta el polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

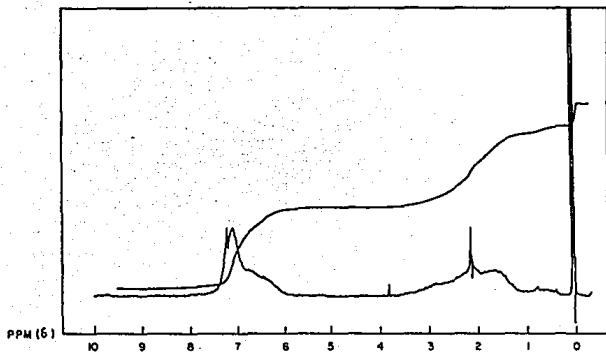


Fig. 4.5 Espectro de RMN-H del copolimero SMA.

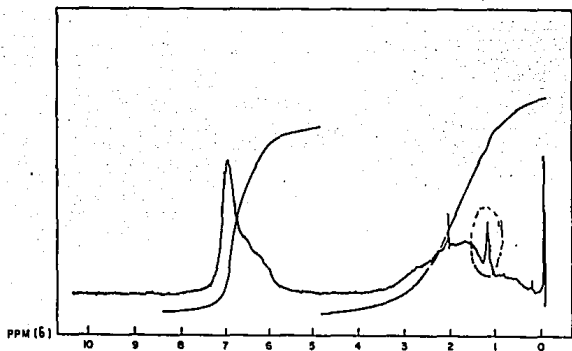


Fig. 4.6 Espectro de RMN-H del producto de reacción de SMA con 2 % de dodecilamina y 2 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante, realizado en el extrusor Haake.

Size: 22.0000 mg
Method: TECNICOS ACADEMICOS
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°/MIN

DSC

Operator: C. VAZQUEZ R.
Run Date: 17-Mar-82 18:00

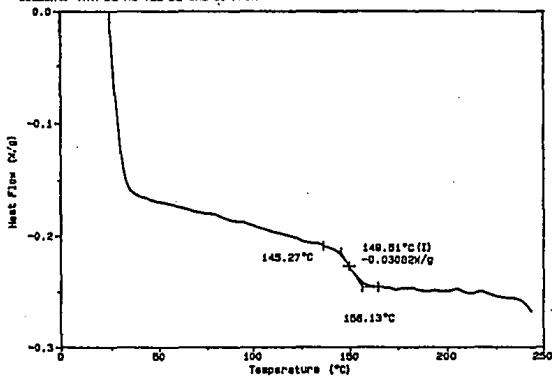


Fig. 4.7 Termograma de temperatura de transición vitrea del copolímero SMA.

Sample: M1 POLIBUTADIENO PH-33 000
Size: 0.0000 mg
Method: ROSA MARIA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: ROSA.85
Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
Run Date: 01.22/82 11:21

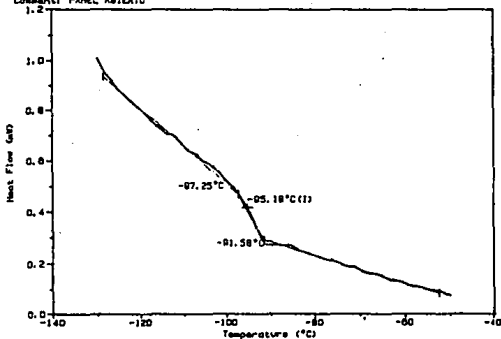


Fig. 4.8 Termograma de temperatura de transición vitrea para el polibutadieno líquido utilizado como lubricante de Mn = 30,000.

Sample: M1-PS-MA E.S.C. R.C.0302
Size: 29.5910 mg
Method: TECNICOS ACADÉMICOS
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°/MIN.

TGA

File: C:\M1-PS-MAES.001
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 29-Sep-92 08:29

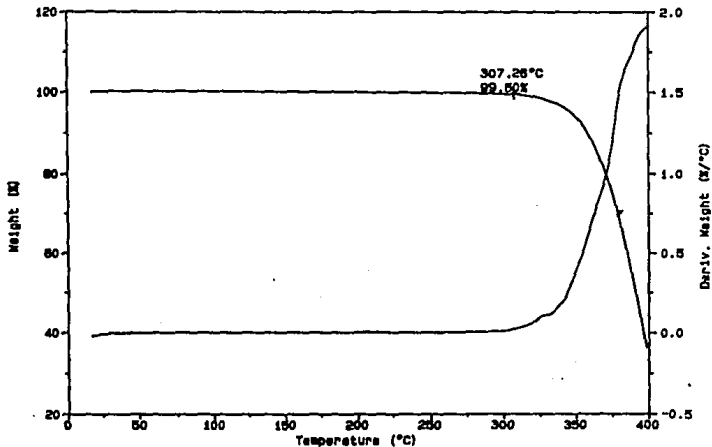


Fig. 4.9 Diagrama de descomposición térmica para el copolímero SMA.

Sample: M2 DODECILAMINA E.S.R.C.0302
 Size: 19.0650 mg
 Method: TÉCNICOS ACADÉMICOS
 Comment: ATN DE 10 VEL DE CAL 10°/MIN.

TGA

File: C:\M2-ES-RC.003
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 2-Oct-82 18:43

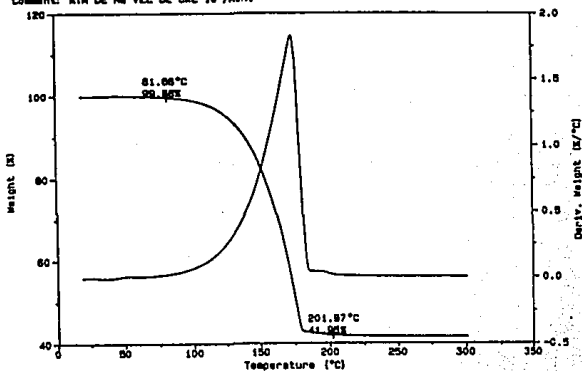


Fig. 4.10 Diagrama de descomposición térmica de la dodecilamina.

Sample: 4-4' DIAMINO DIFENIL-ETER RC0303
 Size: 19.4820 mg
 Method: TÉCNICOS ACADÉMICOS
 Comment: ATN DE 10 VEL DE CAL 10°/MIN.

TGA

File: C:\M2-ES-RC.003
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
 Run Date: 28-Oct-82 18:56

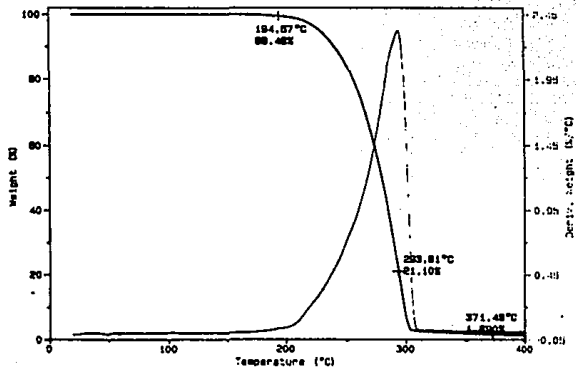
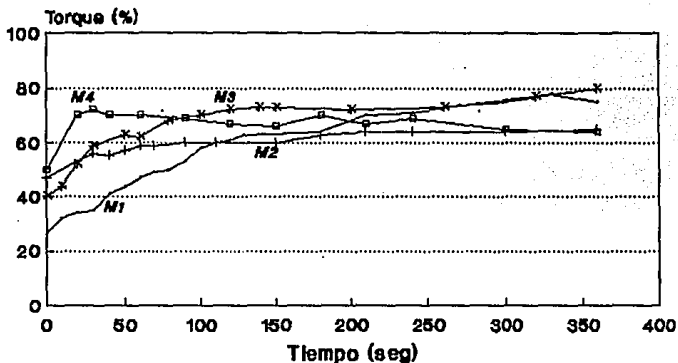


Fig. 4.11 Diagrama de descomposición térmica de la 4,4' diamino difenil éter.

Torque vs. Tiempo

T = 185-190-195-200-215



- M1 = SMA + 2 % Dodecilamina + 2 % PB
M2 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % PBf + 2 % PB
M3 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % SEBSf + 3 % PB
M4 = SMA + 2 % Dodecilamina + 2 % SEBSf + 3 % PB

SMA = Copolimero (Estireno- Anhidrido maleico)

PB = Polibutadieno líquido (Mn = 30,000)

PBF = Polibutadieno funcionalizado (RICON)

SEBSF = Terpolimero en bloque funcionalizado al 2 % con Anhidrido maleico (Estireno-Etil-Butil- Estireno).

Fig. 4.12 Gráfica de torque vs. tiempo para las reacciones arriba mencionadas llevadas a cabo en el extrusor Werner & Pfleiderer.

DMA FRECUENCIA FIJA 0.1 HZ

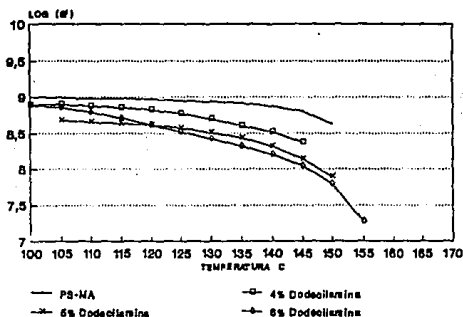


Fig. 4.13 Módulo de elasticidad (G') vs temperatura de los productos obtenidos de la reacción de SMA con diferentes concentraciones de dodecilamina y 2 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante, en el extrusor Haake.

DMA FRECUENCIA FIJA 0.1 HZ

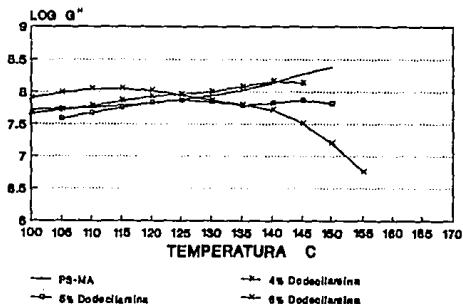


Fig. 4.14 Módulo de viscosidad (G'') vs temperatura de los productos obtenidos de la reacción de SMA con diferentes concentraciones de dodecilamina y 2 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante, en el extrusor Haake.

TAN DELTA
Frecuencia fija 0.1 Hz

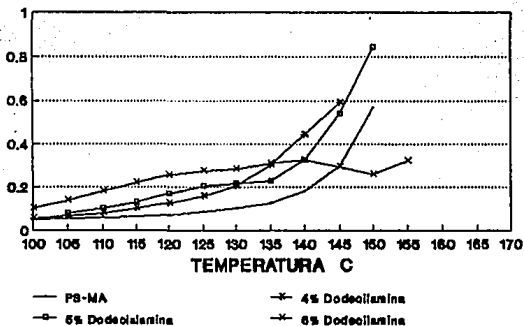
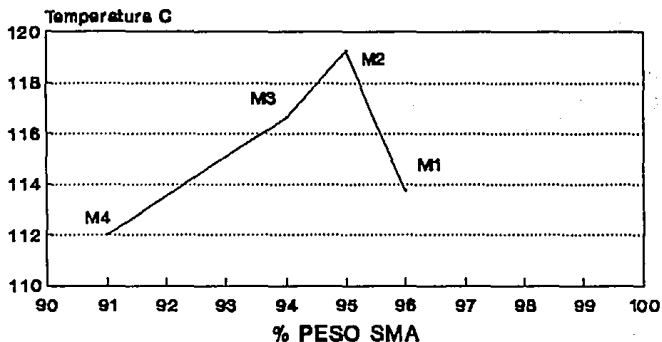


Fig. 4.15 Tan δ vs temperatura de los productos obtenidos de la reacción de SMA con diferentes concentraciones de dodecilamina y 2 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante, en el extrusor Haake.

PRODUCTOS DE SMA, DODECILAMINA Y HULE TDC



- M1 = SMA + 2 % Dodecilamina + 2 % PB
- M2 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % PBF + 2 % PB
- M3 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % SEBSf + 3 % PB
- M4 = SMA + 4 % Dodecilamina + 2 % SEBSf + 3 % PB

SMA = Copolímero (Estireno- Anhidrido maleico)

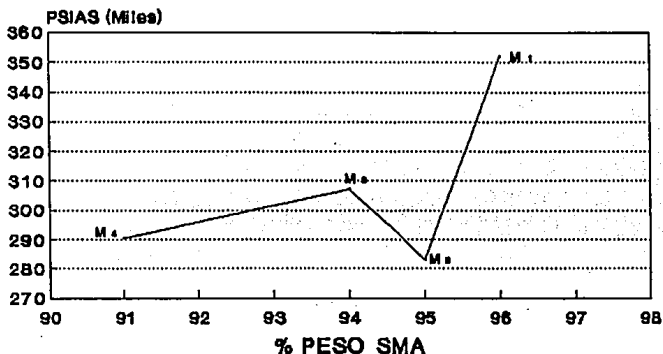
PB = Polibutadieno líquido (Mn = 30,000)

PBF = Polibutadieno funcionalizado al 8 % (RICON)

SEBSf = Terpolímero en bloque funcionalizado al 2 % con Anhidrido maleico (Estireno-Etil-Butil- Estireno).

Fig. 4.16 Temperatura de deflexión al calor (TDC) para diferentes reacciones de SMA con dodecilamina y elastómeros funcionalizados llevadas a cabo en el extrusor Werner & Pfleiderer.

PRODUCTOS DE SMA, DODECILAMINA Y HULE MODULO DE TENSION



- M1** = SMA + 2 % Dodecilamina + 2 % PB
M2 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % PBF + 2 % PB
M3 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % SEBSf + 3 % PB
M4 = SMA + 4 % Dodecilamina + 2 % SEBSf + 3 % PB

SMA = Copolímero (Estireno- Anhidrido maleico)

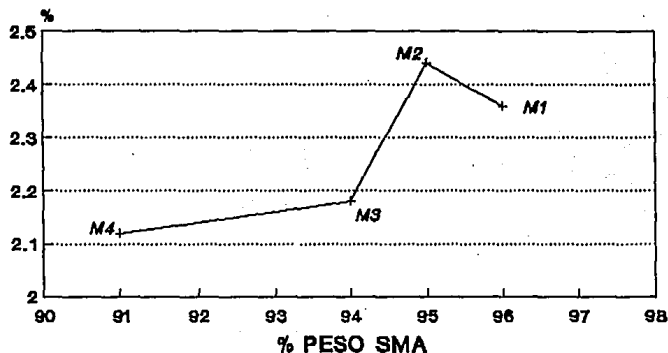
PB = Polibutadieno líquido (Mn = 30,000)

PBF = Polibutadieno funcionalizado al 8 % (RICON)

SEBSF = Terpolímero en bloque funcionalizado al 2 % con Anhidrido maleico (Estireno-Etil-Butil- Estireno).

Fig. 4.17 Módulo de tensión para diferentes reacciones de SMA con dodecilamina y elastómeros funcionalizados llevadas a cabo en el extrusor Werner & Pfleiderer.

PRODUCTOS DE SMA, DODECILAMINA Y HULE % ELONGACION

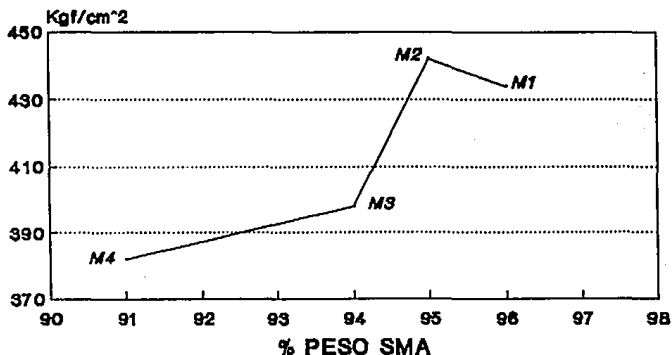


- M1** = SMA + 2 % Dodecilamina + 2 % PB
M2 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % PBF + 2 % PB
M3 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % SEBSf + 3 % PB
M4 = SMA + 4 % Dodecilamina + 2 % SEBSf + 3 % PB

SMA = Copolímero (Estireno- Anhídrido maleico)
PB = Polibutadieno líquido (Mn = 30,000)
PBF = Polibutadieno funcionalizado al 8 % (RICON)
SEBSF = Terpolímero en bloque funcionalizado al 2 % con Anhídrido maleico (Estireno-Etil-Butil- Estireno).

Fig. 4.18 Porcentaje de elongación para diferentes reacciones de SMA con dodecilamina y elastómeros funcionalizados llevadas a cabo en el extrusor Werner & Pfleiderer.

PRODUCTOS DE SMA, DODECILAMINA Y HULE FUERZA DE TENSION



- M1 = SMA + 2 % Dodecilamina + 2 % PB
- M2 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % PBF + 2 % PB
- M3 = SMA + 2 % Dodecilamina + 1 % SEBSf + 3 % PB
- M4 = SMA + 2 % Dodecilamina + 2 % SEBSf + 3 % PB

SMA = Copolímero (Estireno- Anhídrido maleico)

PB = Polibutadieno líquido ($M_n = 30,000$)

PBF = Polibutadieno funcionalizado (RICON)

SEBSf = Terpolímero en bloque funcionalizado al 2 % con Anhídrido maleico (Estireno-Etil-Butil- Estireno).

Fig. 4.19 Fuerza de tensión para diferentes reacciones de SMA con dodecilamina y elastómeros funcionalizados llevadas a cabo en el extrusor Werner & Pfleiderer.

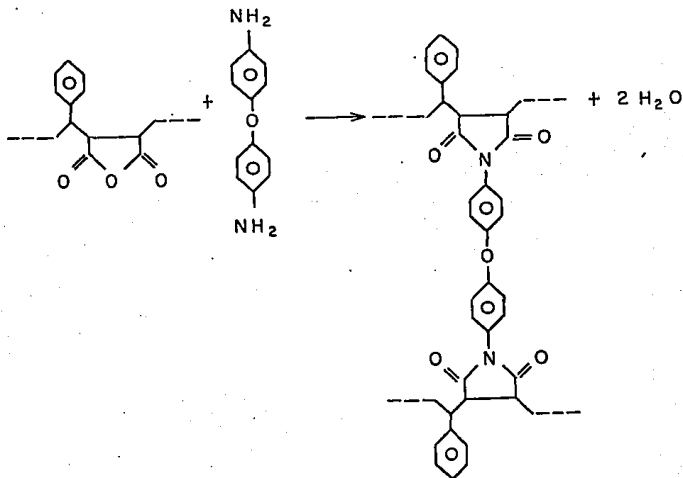
CAPITULO 5

REACCION Y CARACTERIZACION DEL PRODUCTO DE SMA CON 4,4' DIAMINO DIFENIL ÉTER Y ELASTOMEROS.

5.1 Reacción y caracterización del producto de extrusión de SMA con 4,4' diamino difenil éter y polibutadieno líquido de $M_n = 30,000$ utilizado como lubricante en el extrusor Haake.

La preparación de muestras de extrusión del SMA con la diamina aromática (4,4' diamino difenil éter) y las condiciones de operación se describen en la sección 3.5 del capítulo de Desarrollo Experimental.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



5.1.1 Aspecto físico.

El producto extruido con la diamina aromática comparado con el SMA puro es más opaco y presenta un color amarillo cobre, además es un material más duro. No se disuelve en ningún tipo de disolvente, esto puede atribuirse al entrecruzamiento que presenta al efectuarse la reacción y debido a esto no se pudo hacer la caracterización por Resonancia Magnética Nuclear RMN-H. Sin embargo los estudios realizados por IR al compararlos con los del SMA puro muestran algunos cambios ocurridos. La microscopía difencial de barrido (MEB) muestra los cambios morfológicos que existen entre el producto de reacción y el SMA puro, además las propiedades dinámico-mecánicas también sufren algunas modificaciones. Con todas estas pruebas de caracterización que se presentan más adelante, se tiene la certeza que la reacción se ha llevado a cabo dando origen a un nuevo material con mejores propiedades mecánicas, térmicas y de impacto.

5.1.2 Caracterización por Espectroscopia.

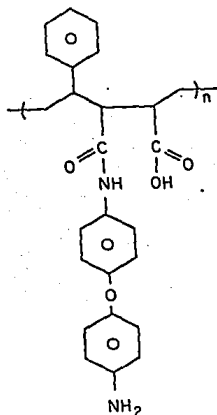
En la Fig. 5.1a se muestra el espectro de infrarrojo del terpolimero industrial y en la Fig. 5.1b el espectro IR del producto de la reacción de SMA con 4 % de la diamina aromática, en el que se encuentran las siguientes diferencias con respecto al IR del SMA puro.

- C- H Enlace de anillos aromáticos que absorben en la región 3028 cm^{-1} , en los espectros IR corresponden a los picos No. 1 de las Figuras 5.1a y 5.1b donde puede observarse que en el producto de extrusión la relación de este pico es mayor comparado con el SMA puro ya que hay una concentración mayor de grupos aromáticos debido a la diamina.

- C = O Carboxilos, absorben en la región de $1725- 1700 \text{ cm}^{-1}$ (Solomons, 1979), en los espectros corresponden a los picos No. 2, de las

figuras mencionadas anteriormente. Se observa que el tamaño de este pico en el producto de extrusión es mayor comparada con la del SMA puro debido a la reacción.

C- OH La vibración de deformación de O-H absorbe en la región 1362 cm^{-1} y únicamente está presente en la Fig. 5.1b, correspondiente al pico No. 3, lo que da una evidencia de que existe una parte abierta en el anillo del anhídrido maleico y da a origen a una amida como se muestra a continuación.



Las características mencionadas anteriormente aparecen en todos los espectros IR de los productos extruidos con las concentraciones del 1 al 4 % de la diamina aromática. Estas diferencias proporcionan una evidencia de que la reacción se ha efectuado, lo que da origen a la formación de imidas y amidas. Los resultados de los espectros de IR con las demás concentraciones de diamina se muestran en el anexo C.

5.1.3 Caracterización por CDB.

La temperatura de transición vítrea para los productos que resultan de la reacción se muestran en la tabla 5.1, así como también los valores de ΔT y los de T_{g1} que se calcularon según la descripción 4.3.3 del capítulo de resultados de SMA con dodecilamina. Los termogramas de CDB se muestran en el anexo F.

T A B L A 5. 1

Temperatura de transición vítrea para los productos de extrusión de SMA con 4,4' diamino difenil éter.

% de diamina	T_g °C	T_{g1} °C	ΔT °C
-	149.5	150.07	10.86
1	150.5	150.24	17.07
2	151.8	151.68	13.38
3	152.2	151.68	13.46
4	150.5	150.62	14.89

T_g temperatura de transición vítrea medida por CDB, T_{g1} temperatura de transición vítrea calculada como el punto medio del inicio y final de la caída que se presenta en el termograma de CDB. ΔT valor que resulta de tomar la temperatura al inicio y al final de la caída donde se encuentra la T_g en el termograma de CDB.

Los valores de la temperatura de transición vítrea T_g obtenidos experimentalmente según los termogramas dados en el anexo F, se muestran en la tabla anterior y son muy similares a los T_g calculados con el valor medio de la temperatura registrada al inicio y al final de la caída que se presenta en el termograma. Puede observarse que hay un ligero aumento de T_g comparado con la T_g del SMA puro que se puede atribuir a la introducción de aminas aromáticas en el anillo del anhídrido maleico que se encuentra en la cadena del polímero SMA. La diamina aromática contiene grupos p-fenileno, que incrementa la rigidez y en consecuencia la T_g , además estos sustituyentes son más voluminosos, lo que hace que las cadenas sean menos flexibles. Otra causa del aumento que presenta la T_g es el entrecruzamiento debido a la bifuncionalidad de la amina lo que dificulta la movilidad de las cadenas y hace que el material sea más rígido aunque en su formulación contenga polibutadieno de $M_n = 30,000$ que se utiliza como lubricante y este polímero hace que el valor de la T_g se abata un poco y el incremento no sea tan significativo (Ramos, et al. 1988).

La ΔT presenta variaciones entre 3 y 7 °C con respecto a la ΔT de SMA puro ya que existe una pequeña heterogeneidad en el sistema, debido al polibutadieno utilizado como lubricante y a la reacción originada con la diamina, formando microfases las cuales son observadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) que se muestran y se estudian más adelante. Estos pequeños dominios dan origen a un material más opaco que es el resultado del producto de esta reacción (Wiley & Sons, Inc. 1988).

5.1.4 Efecto de la concentración de diamina y del peso molecular de polibutadieno utilizado como lubricante en el torque del extrusor.

En las Fig. 5.3 y 5.4 se muestra el torque vs. tiempo para las reacciones que se llevaron a cabo con concentraciones de diamina del 2 y 4 %, utilizando como lubricante polibutadieno de peso molecular de 10,000 y 30,000. En estas gráficas se observa el efecto que tiene el peso molecular

del polibutadieno en el torque. Para una concentración del 2 % de diamina se observa en la Fig. 5.2 que desde el inicio, el torque aumenta al doble con el polibutadieno de 30,000 con respecto al de 10,000, mientras, que para una concentración de diamina del 4 % como lo muestra ésta figura los valores de toque son semejantes en los dos sistemas hasta un tiempo aproximado de 3.5 min., en que este valor empieza a aumentar rápidamente con el polibutadieno de $M_n = 30,000$. Con el polibutadieno de $M_n = 10,000$ presenta un ligero aumento a partir de este tiempo y después se mantiene casi constante. El aumento en el torque que presenta la reacción con el polibutadieno de 30,000 es 2.5 veces mayor al de 10,000. Del peso molecular del lubricante depende claramente la influencia que tiene durante el procesamiento.

En las Figs. 5.5 y 5.6 se muestra la influencia que tiene la concentración de diamina en el torque. Cuando se utiliza polibutadieno de peso molecular de 10,000 con una concentración de diamina del 2 % la reacción alcanza su máxima conversión en un tiempo de 5 min., mientras que para una concentración de diamina del 4 % la máxima conversión se lleva a cabo en un tiempo de 7 min. y con un torque máximo de 1.7 GM, Esto es debido que para esta concentración existe un mayor número de grupos reactivos, en este caso grupos aminos (NH_2) (Triacca, et al. 1992) como se muestra en la Fig. 5.5.

De igual manera sucede en la reacción en la que se utiliza como lubricante polibutadieno de peso molecular 30,000. Con una concentración del 2 % de diamina la máxima conversión se alcanza en un tiempo de 5 min. con un torque máximo de 3.4 GM y con el 4 % de diamina la conversión máxima se alcanza en 6 min. con un torque de 3.7 GM, como se muestra en la Fig. 5.6.

De esta manera se observa que la mayor influencia en el torque la tiene el polibutadieno utilizado como lubricante debido al peso molecular, más que la concentración de la diamina aromática. Para cuestiones de procesamiento según lo muestran las gráficas anteriores, el polibutadieno de $M_n = 10,000$ dá como resultado un mejor procesamiento debido a los torques bajos. Sin embargo, el nuevo material con este

lubricante tiene muy poca consistencia dimensional lo que hace que sufra deformaciones a la salida de la boquilla del extrusor. Por esta razón se decidió utilizar como lubricante polibutadieno de peso molecular $M_n = 30,000$, lo que produce un material de mucho mejor aspecto físico y de mejor estabilidad dimensional, aunque se trabajó con torques más elevados pero dentro de los límites permitidos para el procesamiento del extrusor.

5.1.5 Caracterización por ATG.

En la caracterización por análisis termo gravimétrico (ATG) puede observarse la temperatura de descomposición del material y conocer su estabilidad térmica. Para el SMA puro la temperatura de descomposición

es de $307.26\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mientras que para los productos de reacción con el 2 y 4 % de diamina son $316.54\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $284.89\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Los termogramas de ATG se muestran en el anexo G.

En el caso del material con el 2 % de diamina y 3 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante se observa que la temperatura de descomposición que sufre el material aumentó casi $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ con respecto a la del SMA puro. Esto puede atribuirse a la concentración de la diamina o grupos imidos formados y como contiene un bajo porcentaje de polibutadieno que es el que se descompone a bajas temperaturas, existe una mayor compensación de esta temperatura por parte de la diamina aromática.

Con el material que contiene 4 % de diamina y un 7 % de polibutadieno utilizado como lubricante la temperatura de descomposición disminuye casi $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ con respecto al del SMA puro. Esto puede atribuirse a que existe un mayor porcentaje de polibutadieno el cual se descompone a temperaturas un poco más bajas. Sin embargo, en ambos casos se presenta una buena estabilidad térmica de los nuevos materiales.

5.1.6 Caracterización por ADM.

La Fig. 5.10 muestra los resultados del módulo elástico G' en función de la temperatura a una frecuencia fija de 0.1 Hz para los productos de reacción obtenidos con SMA y diferentes concentraciones de diamina. En esta gráfica se observa que el aparato de ADM registró únicamente un comportamiento completo para las concentraciones de diamina del 2 y 4 %, este módulo tiene una disminución con el aumento de temperatura de casi 2.5 décadas. La temperatura de transición vítrea (T_g) medida por CDB se encuentra en la primera inflexión que presentan estos módulos G' (153 °C).

La segunda inflexión de éstos módulos se encuentra a una temperatura de 165 °C y puede deberse al entrecruzamiento que se origina en la reacción con la amina bifuncional. En esta gráfica se observa también que con un contenido mayor de diamina hay un ligero aumento en el módulo G' debido a un mayor número de entrecruzamientos a consecuencia de una mayor concentración de grupos reactivos (NH₂). Esto también se ve reflejado en el torque ya que a una concentración mayor de diamina hay un aumento de éste a consecuencia de la conversión.

La Fig. 5.11 muestra los resultados del módulo viscoso (G'') en función de la temperatura para diferentes concentraciones de diamina. La temperatura de transición vítrea medida por CDB coincide con los máximos de G'' (153 °C). Después de esta temperatura los módulos presentan una disminución paulatina de 2 y 1 décadas para concentraciones de diamina del 2 y 4 %, respectivamente, en un intervalo de temperatura de 160 y 165 °C. Para la concentración de diamina del 4 %, este módulo presenta una inflexión a una temperatura de 160 °C lo que indica una viscosidad elevada a temperaturas altas, que dificulta el procesamiento a esta concentración, como pudo observarse al llevar a cabo la reacción en el extrusor.

Al aumentar la concentración de la amina bifuncional los módulos elástico (G') y viscoso (G'') aumentan ligeramente, aunque en los dos casos el material presenta una mayor estabilidad dimensional al compararlo con

el SMA puro.

En la Fig. 5.12 se muestran las gráficas de la Tangente de pérdida ($\tan \delta$), que es la relación entre el módulo (G'') y (G'), donde el aumento en el contenido de la amina bifuncional determina un aumento en el tiempo de relajamiento molecular, lo que indica la formación de una red molecular más densa, que se pudiera manifestar en mejores propiedades físicas y mecánicas. Los máximos de la $\tan \delta$ se encuentran en 153 y 157 °C que corresponden a la T_g del material con 2 y 4 % de diamina respectivamente.

5.1.7 Caracterización por (MEB).

El SMA puro es un material duro, transparente y quebradizo. La dureza y la rigidez de este copolímero hacen que tenga importancia comercial. Sin embargo, al llevar a cabo la reacción y al utilizar un elástomero como lubricante se da origen a un nuevo material, mejorando de esta manera sus propiedades de impacto.

Los estudios hechos por microscopía electrónica de barrido (MEB) muestran los cambios morfológicos ocurridos por la reacción. En las microfotografías que aparecen en las Figs. 5.16 y 5.17 se muestra la morfología del SMA puro a 2 diferentes ampliaciones y con un ángulo de inclinación de 60° , donde se observa que la superficie presenta algunas rugosidades. En las Fig. 5.18 y 5.19 se muestran las microfotografías del producto de reacción con 2 y 4 % de la amina bifuncional más 3 y 6 % de polibutadieno utilizado como lubricante respectivamente, con una ampliación de 1500 en ambos casos y con un ángulo de inclinación de 0° . En los dos casos pueden observarse los microdominios que existen en la matriz del polímero formados por la reacción y la adhesión de las partículas del elástomero a la matriz del sistema, (ya que el estireno causa adhesión de las partículas del elástomero en la matriz), dando como resultado un material opaco, pero de mejor resistencia al impacto. El tamaño de las partículas del elástomero y la red de entrecruzamientos que se origina con la diamina determina el tamaño de los microdominios y como consecuencia el tamaño de partícula que mejora la resistencia al impacto y disminuye la transparencia del material.

En estas microfotografías se observa que los microdominios están distribuidos de manera homogénea en la matriz del polímero lo que también indica que existe un buen mezclado durante el proceso de extrusión reactiva.

5.2 FUNCIONALIZACION Y CARACTERIZACION DE POLIBUTADIENO CON ANHIDRIDO MALEICO.

El procedimiento para la funcionalización de polibutadieno con anhídrido maleico se describe en la sección 3.2 del capítulo de Desarrollo Experimental.

El objetivo de injertar en el polibutadieno anhídrido maleico es que éste polímero intervenga en la reacción. También para que el grupo funcional (NH_2) de la diamina pueda reaccionar con el anhídrido maleico que está contenido en el copolímero SMA y en el polibutadieno funcionalizado, dando origen a un material que contiene polímeros entrecruzados, mejorando de esta manera sus propiedades mecánicas y de impacto.

Se injertó anhídrido maleico en polibutadieno de 2 diferentes pesos moleculares de 10,000 y 30,000 con diferentes porcentajes de injerto como se muestra en la tabla 5.2.

El porcentaje de injercción se determinó por titulación y el método se explica en el capítulo de desarrollo experimental de la sección 3.3.

Los compuestos utilizados en la funcionalización de polibutadieno se muestran en la tabla 3.1 del capítulo de desarrollo experimental. Al anhídrido maleico se le disminuyó la cantidad debido a que al purificar el polímero era muy difícil eliminar este compuesto.

Otra observación es que con polibutadieno de mayor peso molecular es más difícil de purificar debido a que hay formación de geles. La caracterización de este material se hizo por espectroscopia de infrarrojo IR.

TABLA 5.2

Porcentaje de injerto de anhídrido maleico
en el polibutadieno.

Muestra	Peso molecular Mn	% de injerto
M1	30,000	6.85 + 0.105
M2	10,000	3.2 + 0.55
M3	10,000	4.9 + 0.64
R-131*	-	8.0

* Polibutadieno funcionalizado proporcionado por IRSA.

5.2.1 Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo.

En las Figuras 5.2 a, b y c se muestran los espectros de infrarrojo de los polibutadienos funcionalizados con sus diferentes porcentajes de injercción. En todos ellos aparecen las bandas características del anhídrido maleico que se ha injertado en el polímero y éstas son las siguientes:

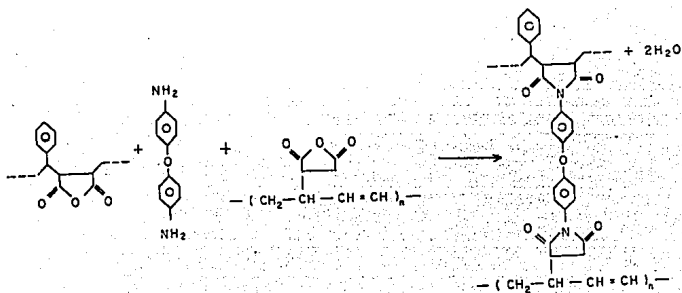
Anhídrido maleico (AM).- dos bandas de vibración longitudinal de C=O saturado en anillo de 5 miembros absorben en la región de 1870- 1780 cm^{-1} y 1790- 1725 cm^{-1} (Simon and Clarc, 1977) y en las Figuras 5.2 a, b y c corresponden a los picos 1 y 2 respectivamente.

La Fig. 5.2 a corresponde al polibutadieno de peso molecular de 30,00 y un porcentaje de injercción de 6.85 %. Las bandas características son: 1846 y 1720 cm^{-1} . La Fig. 5.2 b corresponde al polibutadieno de peso molecular de 10,000 con un porcentaje de injercción de 3.2 % y las bandas características son: 1865, 1734 cm^{-1} . La Fig. 5.2 c corresponde al polibutadieno de peso molecular de 10,000 con un injerto de 4.9 %, con bandas características de: 1850, 1776 y 1718 cm^{-1} .

5.3 REACCION Y CARACTERIZACION DEL PRODUCTO DE SMA CON 4,4' DIAMINO DIFENIL ETER Y POLIBUTADIENO INJERTADO CON ANHIDRIDO MALEICO.

La preparación de las muestras para la extrusión de SMA con la diamina aromática (4,4' diamino difenil éter) y el polibutadieno funcionalizado así como las condiciones de operación se describen en la sección 3.5 del capítulo de Desarrollo Experimental.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



5.3.1 Aspecto físico.

El producto extruido con la diamina aromática es de color amarillo cobre y es mucho más procesable que el SMA puro y que el SMA con la diamina aromática. No se disuelve en ningún tipo de disolvente debido al entrecruzamiento que se origina al efectuarse la reacción. La microscopía electrónica de barrido (MEB) muestra los cambios morfológicos que existen en éste producto de reacción, además el análisis de infrarrojo (IR) y el CDB muestran algunos cambios ocurridos como se verá más adelante, todo esto nos da una evidencia de que la reacción se ha llevado a cabo.

5.3.2 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo.

En la Fig. 5.1a se muestra el espectro de infrarrojo del SMA puro y en la Fig. 5.1c el espectro de IR del producto de reacción de SMA con 4 % de diamina aromática y con 0.5 % de polibutadieno de $M_n = 30,000$ funcionalizado a un 6.85 %. En el que se encuentran las siguientes diferencias con respecto al SMA puro.

C- H Enlace de anillos aromáticos que absorben en la región 3028 cm^{-1} , en los espectros IR corresponden a los picos No. 1 de las Figuras 5.1a y c donde puede observarse que en el producto de extrusión la relación de este pico es mayor comparado con el SMA puro ya que hay una concentración mayor de grupos aromáticos debido a la diamina.

C = O Carboxilos, absorben en la región de $1725- 1700\text{ cm}^{-1}$ (Solomons, 1979), en los espectros corresponden a los picos No. 2, de las figuras mencionadas anteriormente. Se observa que la relación de este pico en el producto de extrusión es mayor comparada con la del SMA puro debido a la reacción.

N - H Enlace de aminas primarias, absorbe en la región 3442 cm^{-1} (Solomons, 1979) y únicamente esta presente en la Fig. 5.1c lo que indica que una parte de la diamina no ha reaccionado en su totalidad.

C = O Enlace longitudinal de amidas primarias, absorbe en la región 1602 cm^{-1} (Pecsok, et al. 1983), en los espectros corresponden a los picos No. 4 de las figuras mencionadas anteriormente. Se observa que la relación de este pico en el producto de extrusión es mayor comparada con la del SMA puro, debido a que una parte de la reacción no se ha llevado a cabo completamente lo que da origen a la formación de amidas.

Las características descritas anteriormente aparecen en todos los espectros IR de los productos extruidos con las concentraciones de 2 y 4 % de la amina aromática y 0.5 y 1 % de polibutadieno de diferente peso molecular con diferente porcentaje de funcionalización. Estas diferencias dan una evidencia de que la reacción se ha efectuado generando imidas y amidas. Esto da como resultado un nuevo producto de mayor procesabilidad y de mejores propiedades térmicas y mecánicas. Los espectros de IR de las otras reacciones se muestran en el anexo C.

5.3.3 Caracterización por CDB.

La temperatura de transición vítrea para los productos que resultan de la reacción anterior se muestran en la tabla 5.3, así como también los valores de ΔT y los de T_g que se calculan según la descripción 4.3.3 del capítulo anterior. Los termogramas se muestran en el anexo F.

TABLA 5.3

Temperatura de transición vítrea para los productos de extrusión de SMA con 4,4' diamino difenil éter y polibutadieno funcionalizado

MUESTRA	% de diamina	Tg °C	Tg _i °C	ΔT °C
SMA	-	149.5	150.07	10.86
M5-1	2	154.26	153.6	12.69
M5-2	4	156.29	155.1	12.0
M10-1	2	150.22	151.9	15.91
M10-2	4	150.92	151.71	12.88
M10-3	2	152.2	152.8	14.41
M11-1	2	152.8	151.25	10.85
M12-3	2	151.04	149.64	7.62
M12-4	2	155.64	153.23	13.57
M12-5	4	156.2	154	7.8

Nota: La composición de las muestras se encuentra en la tabla 3.2 del capítulo de Desarrollo Experimental.

Los valores de la temperatura de transición vítrea Tg mostrados en la tabla anterior son muy similares a los valores de Tg_i calculados con el valor medio de los termogramas de CDB, en todos los casos se observa que hay un ligero aumento de Tg comparado con el Tg del SMA puro. Esto se debe a la introducción de anillos aromáticos en la cadena del polímero debido a la reacción de SMA con la diamina aromática y polibutadieno funcionalizado. Al llevarse a cabo la reacción los grupos funcionales de la diamina se adhieren anhídrido maleico que hay en el terpolímero SMA y en el polibutadieno funcionalizado lo que aumenta ligeramente su peso molecular y en consecuencia su Tg. Otra causa que origina el aumento de la Tg es el entrecruzamiento debido a la bifuncionalidad de la amina lo que dificulta la movilidad de las cadenas y hace que el material sea más

rígido (Ramos, et al. 1988).

La ΔT presenta variaciones entre 2 y 5 °C con respecto a la ΔT del SMA puro y variaciones totales de 7 a 16 °C, debido a que existe heterogeneidad en el sistema, que se origina al efectuarse la reacción de SMA y polibutadieno funcionalizado con la diamina aromática. El polibutadieno líquido utilizado como lubricante también contribuye a la formación de microfases las cuales son observadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) a través de microfotografías que se muestran y se analizan más adelante. Estos microdominios dan origen a un material más opaco que es el resultado del producto de esta reacción (Wiley & Sons, Inc. 1988).

5.3.4 Efecto de la concentración de diamina y del grado de funcionalización del polibutadieno en el torque del extrusor al llevarse a cabo la reacción.

En la Fig. 5.7 se muestra la gráfica de torque vs. tiempo para las reacciones llevadas a cabo con una concentración del 2 % de diamina y un porcentaje de polibutadieno de 0.5 y 1 % de peso molecular de $M_n = 10,000$ y un grado de funcionalización de 3.2 %. Para ambos casos el torque tiene

el mismo valor hasta un tiempo de 7 min. en el que la reacción con 0.5 % de polibutadieno funcionalizado alcanza su máxima conversión con un torque de 2.8 GM, mientras que con 1 % de polibutadieno funcionalizado la máxima conversión se alcanza en un tiempo de 8.5 min. con un torque de 3.6 GM. Esto se debe a que hay un número mayor de grupos reactivos en este caso (anhídrido maleico injertado en el polibutadieno) con los que la diamina aromática puede reaccionar lo que hace que haya una conversión mayor.

En la Fig. 5.8 se muestra el efecto que tiene la concentración de la diamina aromática en el torque, cuando se utiliza polibutadieno funcionalizado al 8 % proporcionado por IRSA. En esta gráfica se observa

que con el 2 % de diamina, la máxima conversión se obtiene en un tiempo de 7.5 min. con un torque de 2.3 GM, mientras que con el 4 % de diamina la máxima conversión se obtiene en 11 min. con un torque de 3.5 GM. Para ambos casos el torque tiene el mismo valor hasta un tiempo aproximado de 6.5 min. sin embargo, a una concentración mayor de diamina (4 %) hay una mayor conversión debido a que existe un número mayor de grupos reactivos, en este caso grupos amino (NH_2) (Triacca, et al. 1992).

En la Fig. 5.9 se observa el efecto que tiene el grado de funcionalización del polibutadieno en el torque al llevar a cabo la reacción. En esta gráfica se muestran 3 reacciones con una concentración del 2 % de diamina y 3 diferentes polibutadienos que tienen las siguientes características: M2, polibutadieno de $M_n = 10,000$ con una funcionalización de 3.2 %, M3, polibutadieno de $M_n = 30,000$ con una funcionalización de 6.85 % y R, polibutadieno proporcionado por IRSA con un 8 % de funcionalización.

La reacción con el polibutadieno funcionalizado en un 3.2 % se realiza en un tiempo de 7.5 min. con un torque de 2.7 GM y con polibutadieno de 6.85 % de funcionalización se alcanza en 8 min. con un torque de 3 GM. En el polibutadieno funcionalizado al 8 % el tiempo máximo de conversión es de 5 min. con un torque de 4 GM. También se observa que para la reacción con polibutadieno funcionalizado al 8 % a partir de los 2 min. el torque empieza a aumentar más rápidamente, lo que no sucede con las otras dos reacciones que contienen polibutadieno con menos porcentaje de injerencia. En todos los casos observados, la forma de las curvas de torque contra tiempo es la correspondiente a una reacción de entrecruzamiento, semejante a una vulcanización.

5.3.5 Caracterización por ATG.

La temperatura de descomposición del material puede obtenerse por Análisis termogravimétrico (ATG) para conocer su estabilidad térmica. Los resultados de éste análisis se muestran en la tabla 5.4. Los termogramas de ATG se encuentran en el anexo G.

TABLA 5.4

Resultados del análisis termogravimétrico ATG para los productos de reacción de SMA con 4,4' diamino difenil éter y polibutadieno funcionalizado.

MUESTRA	T °C
SMA	307.26
SMA + 4 % DIAMINA + 8 % PB + 0.5 % F(M2)	300.96
SMA + 2 % DIAMINA + 4 % PB + 0.5 % F(M3)	277.41
SMA + 2 % DIAMINA + 4 % PB + 0.5 % F(R131)	286.64
SMA + 2 % DIAMINA + 3 % PB + 1 % F(R131)	290.40
SMA + 4 % DIAMINA + 5 % PB + 1 % F(R131)	272.23

PB Polibutadieno líquido de (Mn = 30,000), M1 Polibutadieno funcionalizado al 6.85 % de (Mn = 30,000), M2 Polibutadieno funcionalizado al 3.2 % de (Mn = 10,000), M3 Polibutadieno funcionalizado al 4.9 % de (Mn = 10,000), R131 Polibutadieno (RICON) funcionalizado al 8 % (proporcionado por IRSA).

En todos los casos de las reacciones anteriores se observa que la ATG disminuyó de 7 a 25 °C con respecto a la del SMA puro. Esto puede atribuirse al polibutadieno funcionalizado utilizado en la reacción aunque la proporción que se utiliza es muy pequeña, la ATG de éste material es muy baja y contribuye un poco a la disminución de ésta en el nuevo polímero. Otra causa de esta disminución se debe al polibutadieno líquido utilizado como lubricante el cual se descompone a temperaturas bajas (-95 °C) influyendo de esta manera a que se tenga una temperatura de descomposición menor del nuevo material comparada con el SMA puro. Sin embargo en todos los casos el producto de extrusión presenta una buena estabilidad térmica.

5.3.6 Caracterización por ADM.

En la Fig. 5.13 se muestran los resultados del módulo elástico en función de la temperatura a una frecuencia fija de 0.1 Hz para el SMA puro y para los productos de reacción de SMA con 2 % de diamina y para el SMA con 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de $M_n = 10,000$ funcionalizado al 4.9 %.

En esta gráfica se puede observar que el aparato registró un comportamiento completo de temperatura ambiente hasta 160 °C para el producto de reacción con polibutadieno funcionalizado. antes de la temperatura de transición vítrea para este producto el módulo es casi constante excepto para un punto en 65 °C que puede deberse a una lectura equivocada del aparato. La temperatura de transición vítrea medida por CDB se encuentra en la primera inflexión que corresponde a la caída que presentan estos módulos para el primer caso de reacción es de G' (152 °C) y para el segundo es de G' (155 °C). El primer producto de SMA con la diamina muestra una segunda inflexión a una temperatura de 165 °C y puede deberse al entrecruzamiento que se origina en la reacción con la amina bifuncional (Saraf, et al. 1993). Puede apreciarse que el producto con el polibutadieno funcionalizado el módulo elástico aumenta ligeramente comparado con el producto que únicamente contiene diamina, aunque en los dos casos puede apreciarse que el material tiene una mayor estabilidad dimensional al compararlo con el SMA puro.

En la Fig. 5.14 se muestran los resultados del módulo viscoso (G'') en función de la temperatura a una frecuencia fija de 0.1 Hz para el SMA puro y los productos de reacción antes mencionados. En esta gráfica puede observarse que los máximos en estos módulos corresponden a la T_g medida por CDB, para el producto de SMA y 2 % de diamina es de G'' (153 °C) y para el producto de SMA, 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno funcionalizado G'' (156 °C). Después de esta temperatura los módulos presentan una disminución paulatina de 1 y 2 décadas respectivamente, en un intervalo de temperatura de 145 a 165 °C. Para el producto de reacción

con polibutadieno funcionalizado este módulo presenta un ligero aumento, aunque el aparato no registró para este caso un comportamiento completo se puede observar que presenta una mayor viscosidad con respecto al otro producto. Sin embargo con el polibutadieno funcionalizado este material es de mejor procesabilidad ya que se pudo peletizar más fácilmente sin que se dañara.

En la Fig. 5.15 se muestran las gráficas de la tangente de pérdida ($\tan \delta$), donde puede observarse que el producto con polibutadieno funcionalizado presenta un ligero desplazamiento comparado con el primer producto de reacción. Si la curva presentara un comportamiento completo el máximo se localizaría a una temperatura aproximada de 160 °C y la $\tan \delta$ tendría un valor de 1.6, aunque indicaría que el valor de las fuerzas viscosas es el que predomina más en un intervalo de temperatura de 150 a 160 °C. Esto también determina que hay un aumento en el tiempo de relajamiento molecular como se pudo observar cuando el material salía de la boquilla del extrusor, el cual presentaba un comportamiento viscoelástico.

5.3.7 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los estudios hechos por microscopía electrónica de barrido muestra los cambios morfológicos ocurridos por la reacción. En las Figs. 5.20 y 5.21 se muestran las microfotografías de los productos de reacción con SMA con 2 % de aamina aromática bufuncional y el otro producto con 2 % de diamina y 1 % de polibutadieno funcionalizado al 8 % (RICON) ambas con una ampliación de 3500. En estas dos microfotografías puede observarse que hay un mayor tamaño en los microdominios de la matriz del producto con polibutadieno funcionalizado. Esto puede deberse al entrecruzamiento que se origina con la diamina, el SMA y el polibutadieno funcionalizado, lo que determina el tamaño de los microdominios y como consecuencia el tamaño de las partículas que mejora la resistencia al impacto y dá como resultado un material más opaco.

En las Figs. 5.22 y 5.23 se muestran las microfotografías de los mismos materiales pero con una ampliación de 5000 donde puede observarse que el tamaño de las microdominios es mayor con el producto de reacción que contiene polibutadieno funcionalizado y la distribución de los microdominios es de manera homogénea en los dos sistemas, lo que indica que hay un buen mezclado durante el proceso de extrusión reactiva.

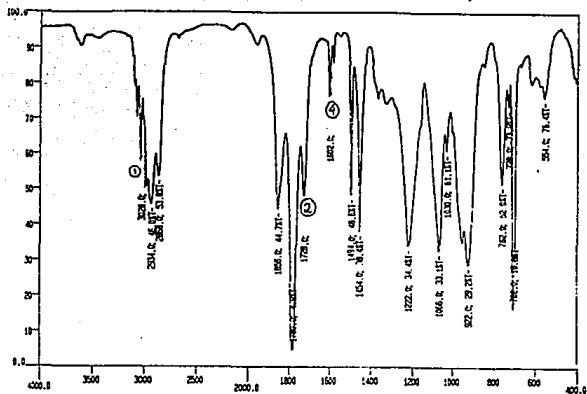


Fig. 5.1a Espectro de Infrarrojo del copolimero SMA puro.

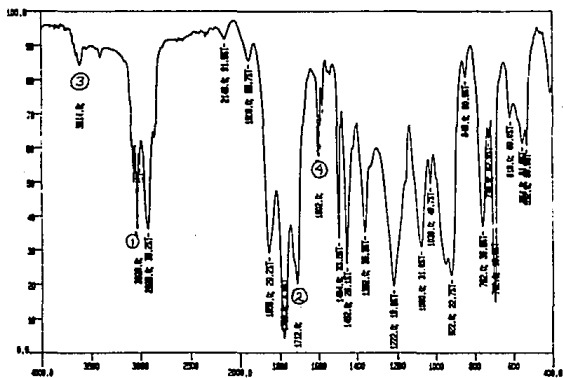


Fig 5.1b Espectro de Infrarrojo de la reacción de SMA con 4 % de diamina y 8 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante de Mn=30,000 llevadas a cabo en el extrusor Haake.

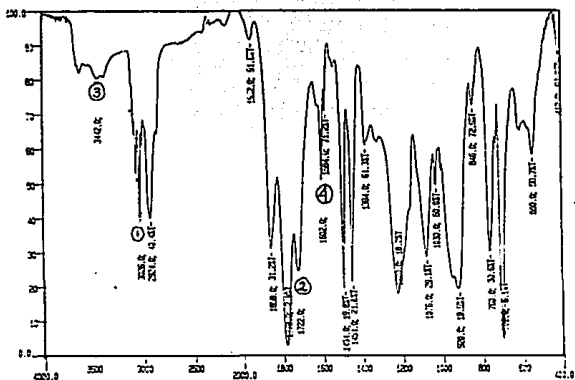


Fig 5.1c Espectro de Infrarrojo de la reacción de SMA con 4 % de diamina, 0.5 % de polibutadieno de Mn = 30,000 funcionalizado 6.85 % y 8 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante de Mn=30,000 llevadas a cabo en el extrusor Haake.

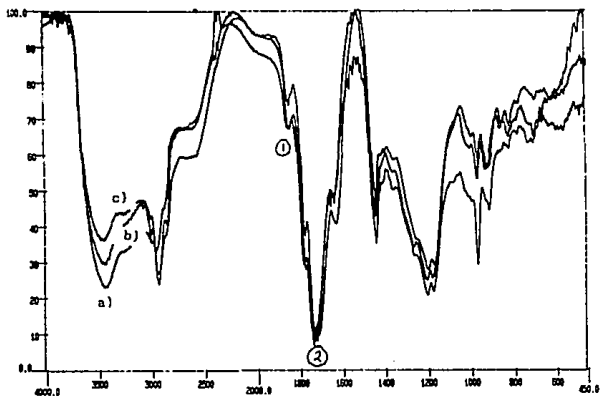
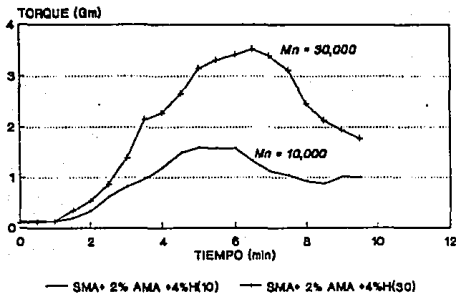


Fig. 5.2 Espectros de Infrarrojo, a) Polibutadieno (PB) de Mn = 30,000 con un porcentaje de injerto de anhídrido maleico (AM) de 6.85 %, b) PB de Mn = 10,000 con un porcentaje de injerto de AM de 3.2 %, c) PB de Mn = 10,000 con un porcentaje de injerto de AM de 4.9 %.

TORQUE VS. TIEMPO

SMA + 2% AMINA + 4% HULE



T = 180, 180, 180, 210

Fig. 5.3 Torque vs. tiempo para la reacción llevada a cabo en el extrusor Haake con SMA, 2 % de diamina y 4 % de polibutadieno utilizado como lubricante de Mn = 10,000 y 30,000.

TORQUE VS. TIEMPO

SMA + 4% AMINA + 8% HULE

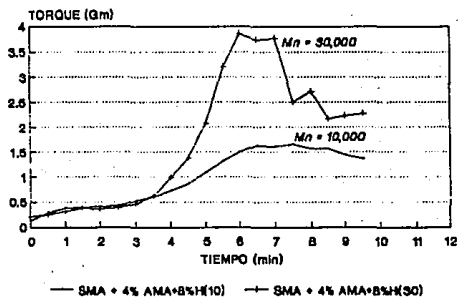


Fig. 5.4 Torque vs. tiempo para la reacción llevada a cabo en el extrusor Haake con SMA, 4 % de diamina y 8 % de polibutadieno utilizado como lubricante de Mn = 10,000 y 30,000.

TORQUE VS. TIEMPO

T = 180, 180, 180, 210

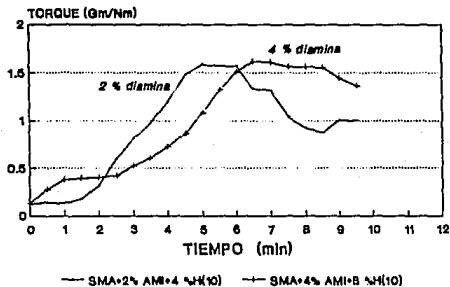


Fig. 5.5 Torque vs. tiempo para las reacciones llevadas a cabo en el extrusor Haake con SMA, 2 % y 4 % de diamina y 4 % y 8 % de polibutadieno utilizado respectivamente como lubricante de $M_n = 10,000$.

TORQUE VS. TIEMPO

T = 180, 180, 180, 210

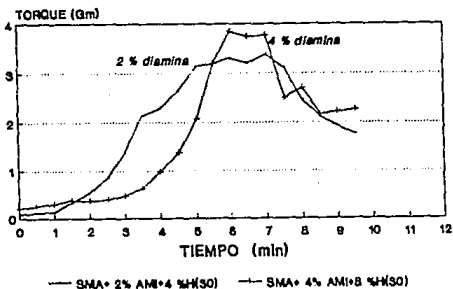


Fig. 5.6 Torque vs. tiempo para las reacciones llevadas a cabo en el extrusor Haake con SMA, 2 % y 4 % de diamina y 4 % y 8 % de polibutadieno utilizado respectivamente como lubricante de $M_n = 30,000$.

TIEMPO VS. TORQUE

T = 185, 185, 190, 215

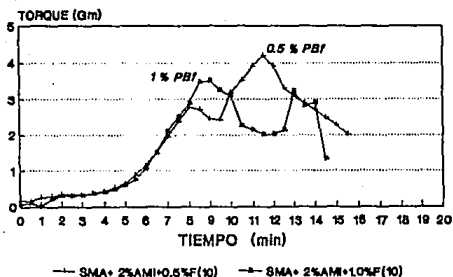


Fig. 5.7 Torque vs. tiempo para las reacciones llevadas a cabo en el extrusor Haake con SMA, 2 % de diamina y 0.5 y 1 % de polibutadieno de Mn = 10,000 funcionalizado 3.2 %.

TIEMPO VS. TORQUE

T = 185, 185, 190, 215

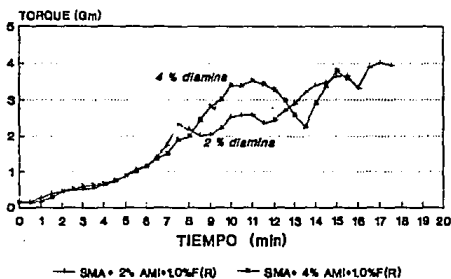


Fig. 5.8 Torque vs. tiempo para las reacciones llevadas a cabo en el extrusor Haake con SMA, 2 % y 4 % de diamina y 1 % de polibutadieno funcionalizado 8 %.

TORQUE VS. TIEMPO

T = 185, 185, 190, 215

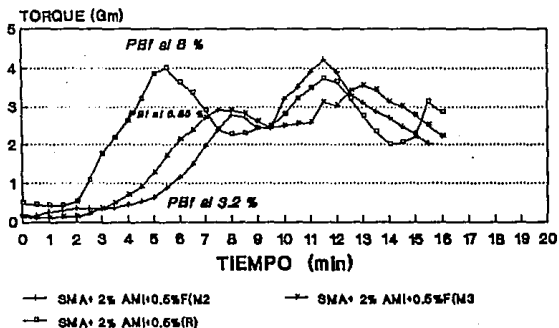


Fig. 5.9 Torque vs. tiempo para las reacciones llevadas a cabo en el extrusor Haake con SMA, 2 % de diamina, 0.5 % de polibutadieno funcionalizado 8 % y 0.5 % de polibutadieno de $M_n = 10,000$ funcionalizado 3.2 % y 6.85 %.

DMA FRECUENCIA FIJA 0.1 HZ

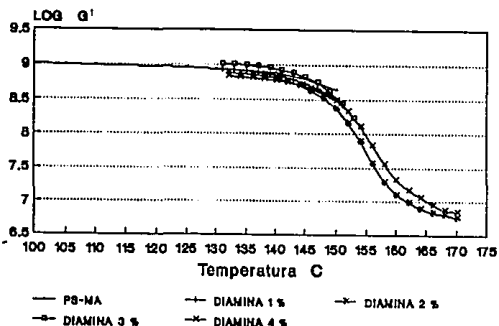


Fig. 5.10 Diagrama del módulo de elasticidad (G') vs. temperatura de los productos obtenidos de las reacciones que se llevaron a cabo en el extrusor Haake con SMA y diferentes concentraciones de diamina, se utilizó como lubricante polibutadieno de $M_n = 30,000$.

DMA FRECUENCIA FIJA 0.1 HZ

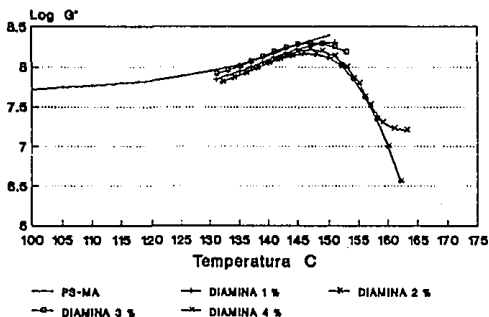


Fig. 5.11 Diagrama del módulo de viscosidad (G'') vs. temperatura de los productos obtenidos de las reacciones que se llevaron a cabo en el extrusor Haake con SMA y diferentes concentraciones de diamina, se utilizó como lubricante polibutadieno de $M_n = 30,000$.

TAN DELTA
Frecuencia fija 0.1 Hz

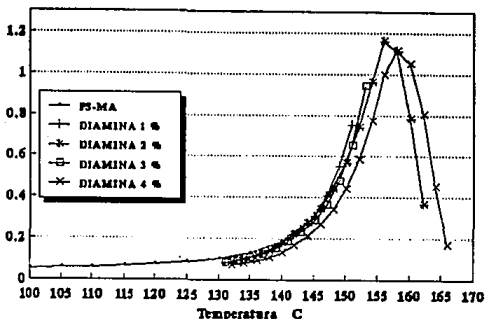


Fig. 5.12 Tangente de pérdida (Tan δ) vs. temperatura de los productos obtenidos de las reacciones que se llevaron a cabo en el extrusor Haake con SMA y diferentes concentraciones de diamina, se utilizó como lubricante polibutadieno de Mn = 30,000.

DMA FRECUENCIA FIJA 0.1 HZ
2 % DE DIAMINA

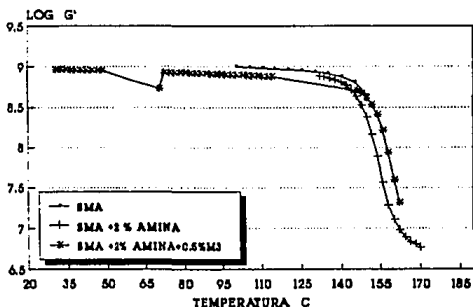


Fig. 5.13 Diagrama del módulo de elasticidad (G') vs. temperatura de los productos obtenidos de las reacciones que se llevaron a cabo en el extrusor Haake con SMA y 2 % de diamina, y SMA, 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de Mn = 10,000 funcionalizado 4.9 %, se utilizó como lubricante 4 % de polibutadieno de Mn = 30,000 en ambos casos.

DMA FRECUENCIA FIJA 0.1 HZ
2 % DE DIAMINA

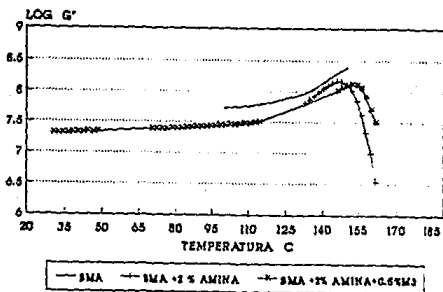


Fig. 5.14 Diagrama del módulo de viscosidad (G') vs. temperatura de los productos obtenidos de las reacciones que se llevaron a cabo en el extrusor Haake con SMA y 2 % de diamina, y SMA, 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de $M_n = 10,000$ funcionalizado 4.9 %, se utilizó como lubricante 4 % de polibutadieno de $M_n = 30,000$ en ambos casos.

DMA FRECUENCIA FIJA 0.1 HZ
2 % DE DIAMINA

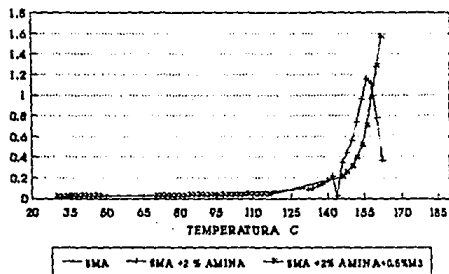


Fig. 5.15 Tangente de pérdida ($\text{Tan } \delta$) vs. temperatura de los productos obtenidos de las reacciones que se llevaron a cabo en el extrusor Haake con SMA y 2 % de diamina, y SMA, 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de $M_n = 10,000$ funcionalizado 4.9 %, se utilizó como lubricante 4 % de polibutadieno de $M_n = 30,000$ en ambos casos.

87.5 μ

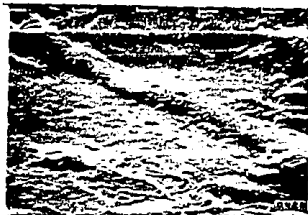


Fig. 5.16 Microfotografía de SMA puro con un aumento de 2000x y un ángulo de inclinación de $\theta = 60^\circ$.



Fig. 5.17 Microfotografía de SMA puro con un aumento de 1000x y un ángulo de inclinación de $\theta = 60^\circ$.

88.9 μ



Fig. 5.18 Microfotografía de la reacción llevada a cabo en el extrusor Haake con SMA, 2 % de diamina y 4 % de polibutadieno de Mn = 30,000 utilizado como lubricante, con una ampliación de 1500x.

88.9 μ

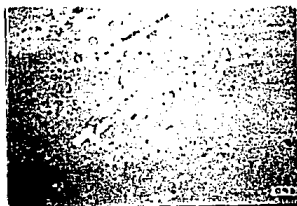


Fig. 5.19 Microfotografía de la reacción llevada a cabo en el extrusor Haake con SMA, 4 % de diamina y 8 % de polibutadieno de Mn = 30,000 utilizado como lubricante, con una ampliación de 1500x.

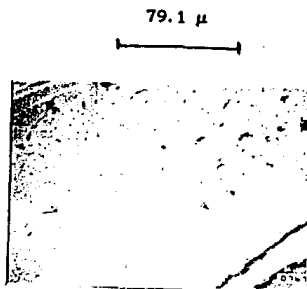


Fig. 5.20 Microfotografía de la reacción llevada a cabo en el extrusor Haake con SMA, 2 % de diamina y 4 % de polibutadieno de Mn = 30,000 utilizado como lubricante, con una ampliación de 3500x.

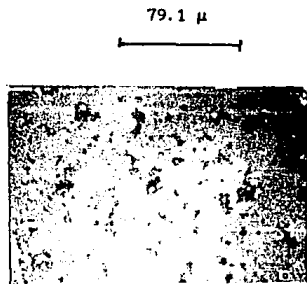


Fig. 5.21 Microfotografía de la reacción llevada a cabo en el extrusor Haake con SMA, 2 % de diamina, 1 % de polibutadieno funcionalizado al 8 % (RICON) y 4 % de polibutadieno de Mn = 30,000 utilizado como lubricante, con una ampliación de 3500x.

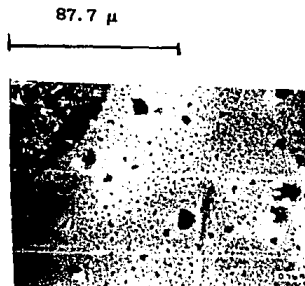


Fig. 5.22 Microfotografía de la reacción llevada a cabo en el extrusor Haake con SMA, 2 % de diamina y 4 % de polibutadieno de Mn = 30,000 utilizado como lubricante, con una ampliación de 5000x.

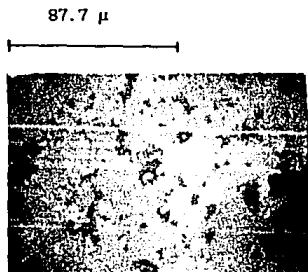


Fig. 5.23 Microfotografía de la reacción llevada a cabo en el extrusor Haake con SMA, 2 % de diamina, 1 % de polibutadieno funcionalizado al 8 % (RICON) y 4 % de polibutadieno de Mn = 30,000 utilizado como lubricante, con una ampliación de 5000x.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

- Las reacciones de SMA con las dos aminas y polibutadieno funcionalizado se han llevado a cabo en el extrusor, generando nuevos materiales que contienen amidas e imidas y son de mayor procesabilidad y mejores propiedades térmicas y mecánicas.
- La ligera disminución de la Tg en el producto de reacción de SMA con la dodecilamina, se debe a la presencia de grupos metinos y metilenos ya que existe una mayor densidad de entrecruzamientos de las cadenas lo que facilita la movilidad en dichas cadenas.
- Los productos obtenidos con dodecilamina tienen una elevada TDC, aunque sus propiedades de impacto son bajas.
- De la observación de las mediciones dinámico-mecánicas, se puede concluir que todos los productos aminados presentan una mayor estabilidad a temperaturas mayores de 150 °C, en comparación al poli(estireno- maleico) puro. Los módulos aumentan ligeramente con el contenido de amina, y presentan una disminución paulatina con la temperatura hasta los 170 °C.
- La comparación de los datos dinámico mecánicos entre el SMA puro y los productos con las dos aminas muestran una sensibilidad mayor con el contenido de dodecilamina en el caso de los módulos viscoelásticos. Aunque se observa una disminución de aproximadamente dos décadas en los módulos en el intervalo 150- 170 °C, se infiere una mayor estabilidad en el procesamiento en el caso de la amina bifuncional. El aumento en el contenido de esta amina determina un aumento en el tiempo de relajamiento molecular, lo que indica la

formación de una red más densa, que se podría manifestar en mejores propiedades físicas y mecánicas.

- Se obtuvieron resultados semejantes para las dos concentraciones de amina. Esto indica que la variación en la concentración de amina. Esto indica que la variación en la concentración de amina entre 2 % y 4 % no influye substancialmente el torque.
- Al comparar las magnitudes del torque, éstas son semejantes a tiempos largos de procesamiento. Sin embargo el torque se incrementa al principio en un grado mayor cuanto mayor es el grado de funcionalización del polibutadieno.
- En todos los casos observados, la forma de las curvas de torque contra tiempo es la correspondiente a una reacción de entrecruzamiento, semejante a una vulcanización.

ANEXO A

En este anexo se presentan los espectros de Resonancia Magnética Nuclear RMN-H de los productos de reacción llevados a cabo en el extrusor Haake con el copolímero SMA y diferentes concentraciones de dodecilamina.

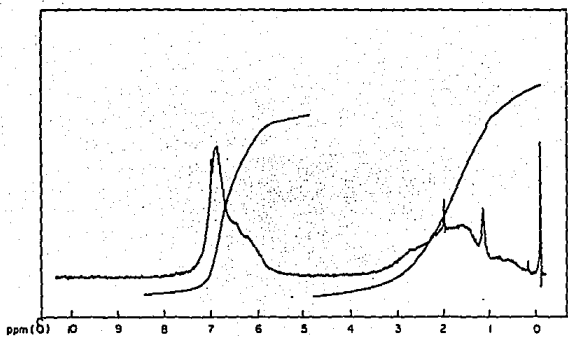


Fig. A.1 Espectro de RMN-H del producto de reacción de SMA con 4 % de dodecilamina, realizado en el extrusor Haake.

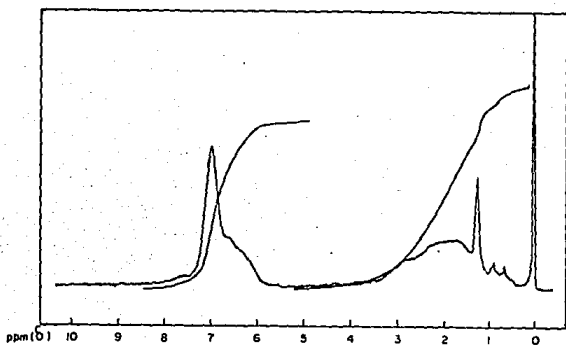


Fig. A.2 Espectro de RMN-H del producto de reacción de SMA con 5 % de dodecilamina, realizado en el extrusor Haake.

A N E X O B

En este anexo se presentan los espectros de infrarrojo de los productos que se obtuvieron en la mezcladora y el extrusor Haake con las reacciones siguientes:

- SMA con 10 y 15 % de dodecilamina para estas reacciones llevadas a cabo en la mezcladora.
- SMA con diferentes porcentajes de dodecilamina y 2 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante para estas reacciones llevadas a cabo en el extrusor Haake.

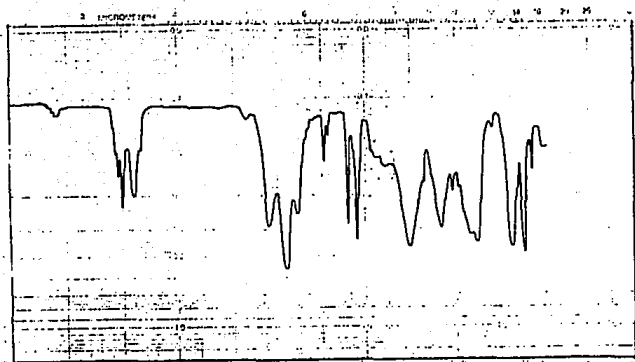


Fig. B.1 Espectro de infrarrojo para el producto de reacción de SMA con 10 % de dodecilamina, realizado en la mezcladora.

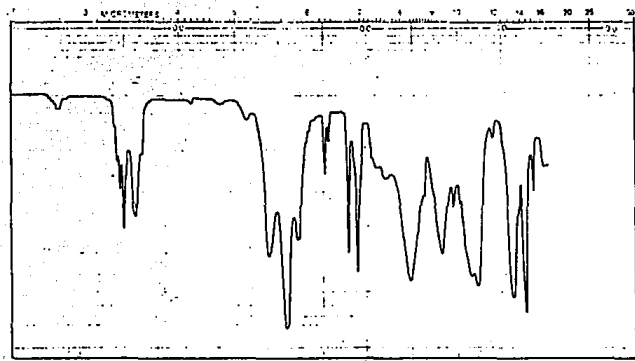


Fig. B.2 Espectro de infrarrojo para el producto de reacción de SMA con 15 % de dodecilamina, realizado en la mezcladora.

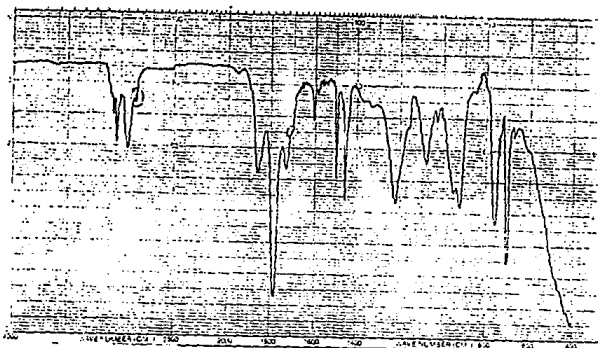


Fig. B.3 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 2 % de dodecilamina, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 118,000$, realizado en el extrusor Haake.

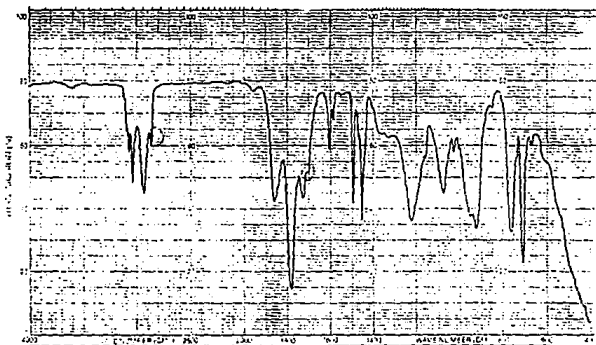


Fig. B.4 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 3 % de dodecilamina, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 118,000$, realizado en el extrusor Haake.

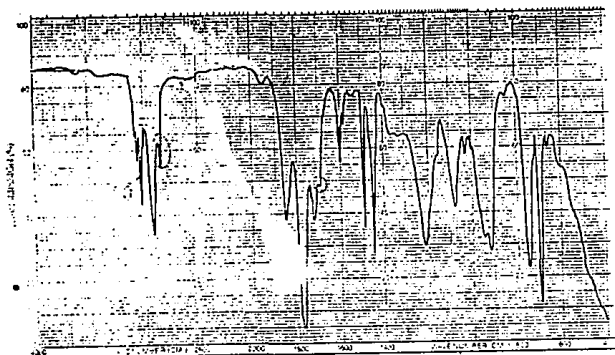


Fig. B.5 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 4 % de dodecilamina, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 118,000$, realizado en el extrusor Haake.

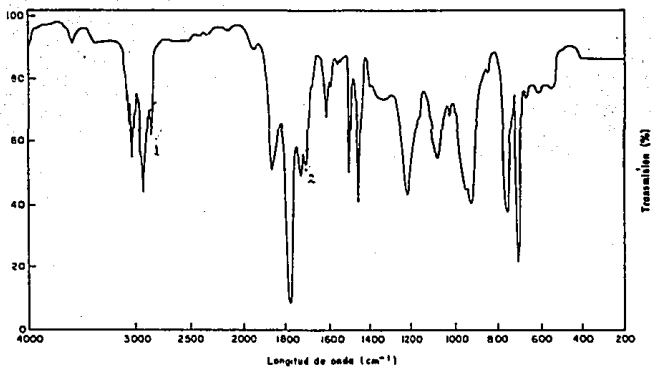


Fig. B.6 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 5 % de dodecilamina, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 81,000$, realizado en el extrusor Haake.

ANEXO C

En este anexo se presentan los espectros de infrarrojo de los productos que se obtuvieron en el extrusor Haake con las reacciones siguientes:

- SMA con concentraciones en peso del 1 al 4 % de 4,4' diamino difenil éter, y una relación en peso de polibutadieno líquido utilizado como lubricante con respecto a la diamina de 2:1.
- SMA con concentraciones en peso de 2 y 4 % de 4,4' diamino difenil éter, 0.5 % y 1 % de polibutadieno injertado con diferentes porcentajes de anhídrido maleico, y una relación en peso de polibutadieno líquido utilizado como lubricante con respecto a la diamina de 2:1.

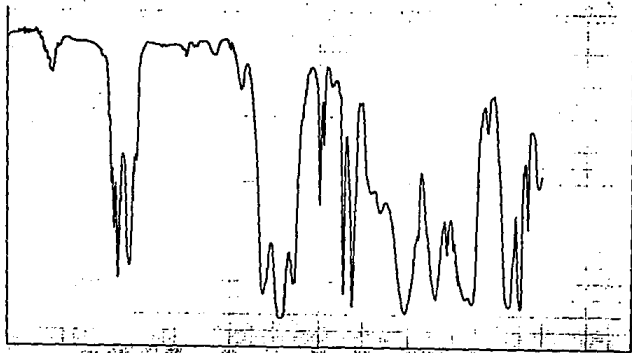


Fig. C.1 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 1 % de 4,4' diamino difenil éter, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido.

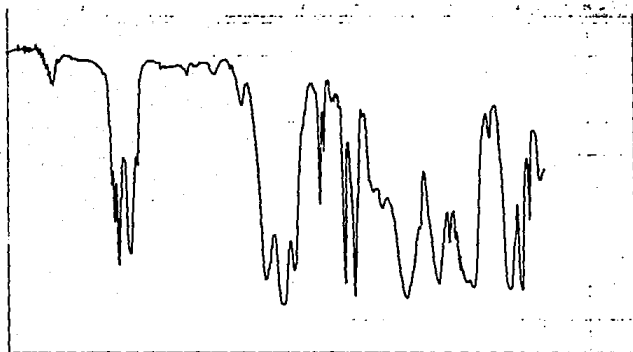


Fig. C.2 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 2 % de 4,4' diamino difenil éter, utilizando como lubricante 4 % de polibutadieno líquido.

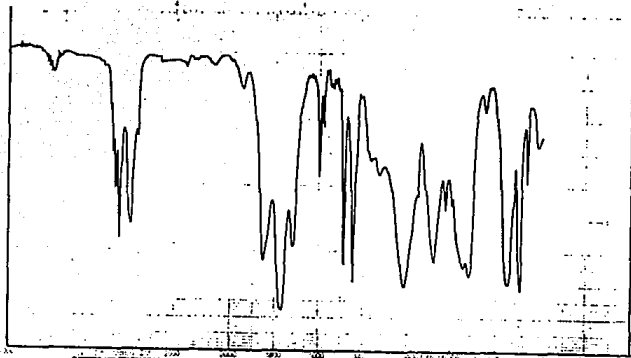


Fig. C.3 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 3 % de 4,4' diamino difenil éter, utilizando como lubricante 6 % de polibutadieno líquido.

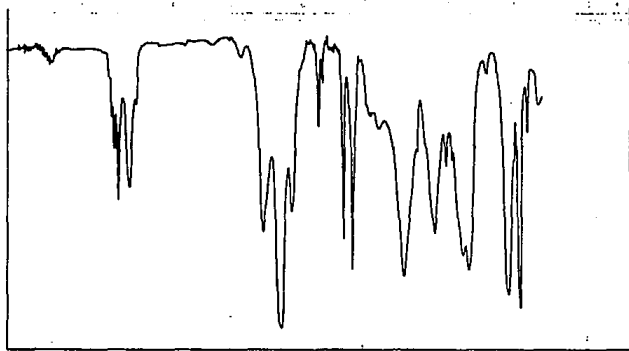


Fig. C.4 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 4 % de 4,4' diamino difenil éter, utilizando como lubricante 8 % de polibutadieno líquido.

21

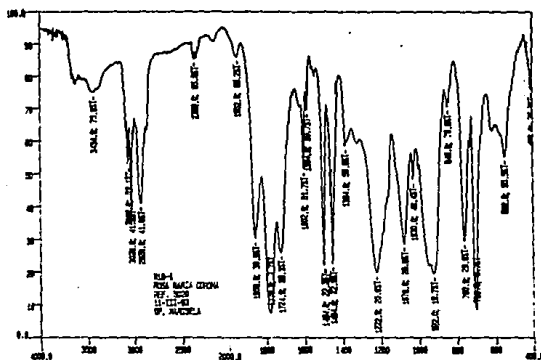


Fig. C.5 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de Mn = 30,000 funcionalizado al 6.85 %, utilizando como lubricante 4 % de polibutadieno líquido.

22

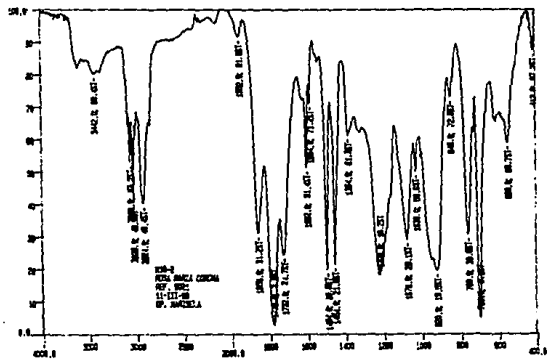


Fig. C.6 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 4 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de Mn = 30,000 funcionalizado al 6.85 %, utilizando como lubricante 8 % de polibutadieno líquido.

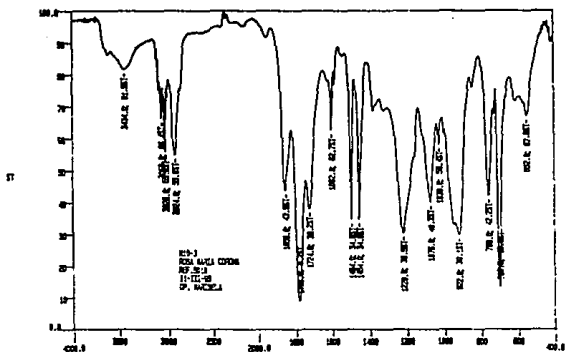


Fig. C.7 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de $M_n = 10,000$ funcionalizado al 3.2 %, utilizando como lubricante 4 % de polibutadieno líquido.

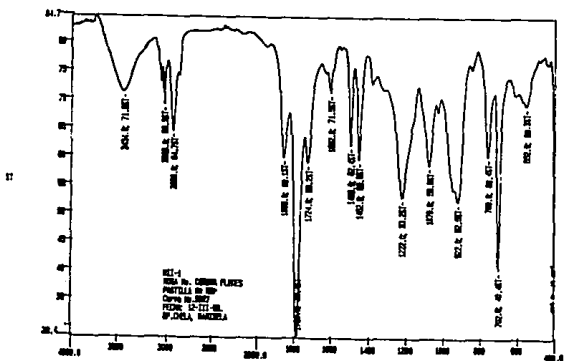


Fig. C.8 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 4 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de $M_n = 10,000$ funcionalizado al 3.2 %, utilizando como lubricante 8 % de polibutadieno líquido.

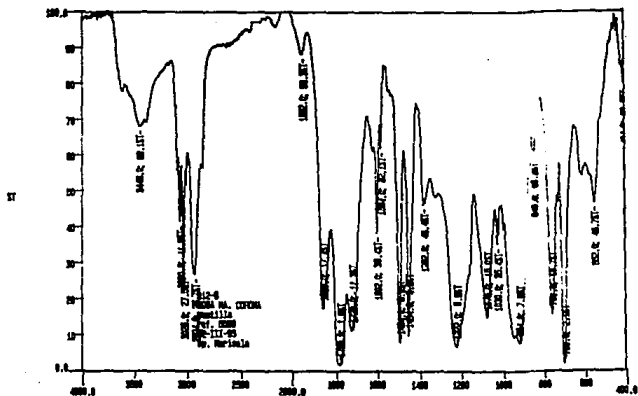


Fig. C.11 Espectro de infrarrojo del producto de reacción de SMA con 4 % de diamina y 1 % de polibutadieno proporcionado por IRSA funcionalizado al 8 %, utilizando como lubricante 8 % de polibutadieno líquido.

ANEXO D

En este anexo se presentan los termogramas de calorimetría diferencial de barrido CDB en los que se determina la temperatura de transición vítrea (T_g) de los productos que se obtuvieron en la mezcladora y el extrusor Haake con la reacciones siguientes:

- SMA con 5, 10 y 15 % de dodecilamina para estas reacciones llevadas a cabo en la mezcladora.
- SMA con diferentes porcentajes de dodecilamina y 2 % de polibutadieno líquido utilizado como lubricante para estas reacciones llevadas a cabo en el extrusor Haake.

Sample: H1-PS-MA+5% DE DODECILAMINA ESC DSC
Size: 6.5000 mg
Method: TECNICOS ACADEMICOS
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10*/MIN

File: C:H1-PS-0501
Operator: C. VAZQUEZ R.
Run Date: 4-Mar-92 08:27

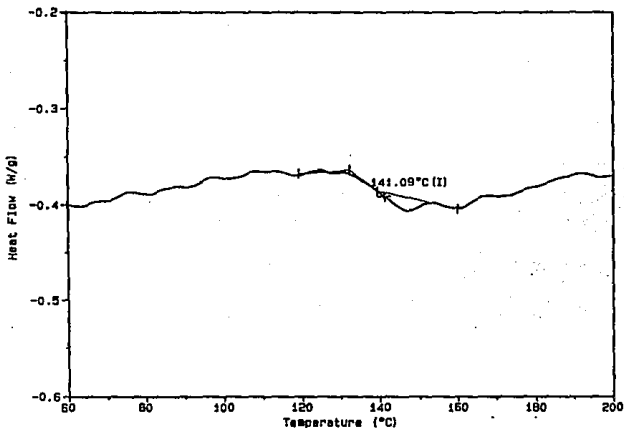


Fig. D.1 Termograma de temperatura de transición vítrea para los productos de reacción de SMA con 5 % de dodecilamina realizados en la mezcladora.

Sample: H-3-PS-AH+10% DODECILAMINA ESC
Size: 4.5000 mg
Method: TECNICOS ACADEMICOS
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10*/MIN

DSC

File: C:\M2-PS-1002
Operator: C. VAZQUEZ R.
Run Date: 4-Mar-92 12:05

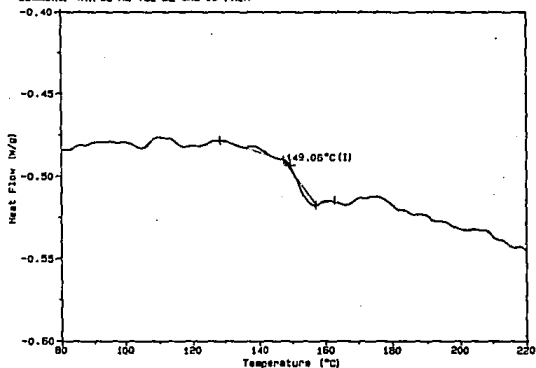


Fig. D.2 Termograma de temperatura de transición vítrea para los productos de reacción de SMA con 10 % de dodecilamina realizados en la mezcladora.

Sample: H-3-PS-AH+15% DODECILAMINA ESC
Size: 8.4000 mg
Method: TECNICOS ACADEMICOS
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10*/MIN

DSC

File: C:\M3-PS-1503.001
Operator: C. VAZQUEZ R.
Run Date: 4-Mar-92 14:11

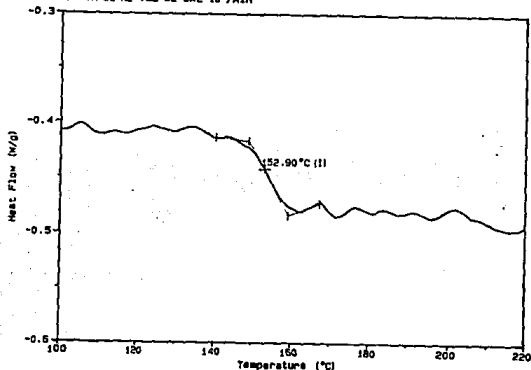


Fig. D.3 Termograma de temperatura de transición vítrea para los productos de reacción de SMA con 15 % de dodecilamina realizados en la mezcladora.

Sample: PS-MA-2% DODECILAMINA
Size: 0.0000 mg
Method: ROSA MARIA
Comment: PAMEL ABIERTO

DSC

File: ROSA.01
Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
Run Date: 05/07/92 11:01

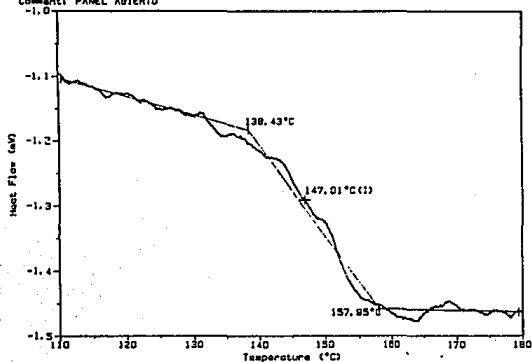


Fig. D.4 Termograma de temperatura de transición vítrea para los productos de reacción de SMA con 2 % de dodecilamina, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 118,000$, realizado en el extrusor Haake.

Sample: III PS-MA-3% DODECILAMINA
Method: ROSA MARIA

DSC File: ROSA.25
Run Date: 06/17/92 10:18

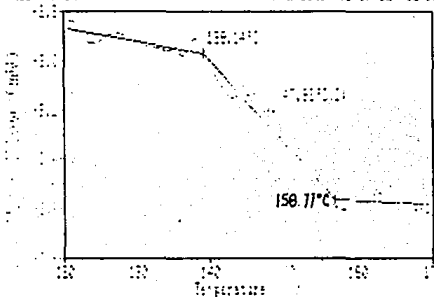


Fig. D.5 Termograma de temperatura de transición vítrea para los productos de reacción de SMA con 3 % de dodecilamina, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 118,000$, realizado en el extrusor Haake.

Sample: PS-MA-4X DODECILAMINA
Size: 0.0000 mg
Method: ROSA MARIA
Comments: PANEL ABIERTO

DSC

File: ROSA.63
Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
Run Date: 05/07/92 12:05

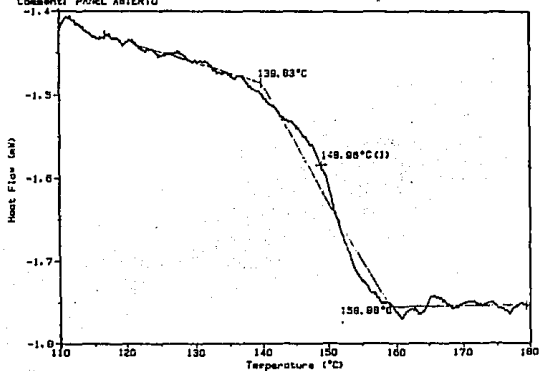


Fig. D.6 Termograma de temperatura de transición vítrea para los productos de reacción de SMA con 4 % de dodecilamina, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 118,000$, realizado en el extrusor Haake.

Sample: PS-MA-5X DE DODECILAMINA
Size: 0.0000 mg
Method: ROSA MARIA
Comments: PANEL ABIERTO

DSC

File: ROSA.66
Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
Run Date: 05/27/92 11:23

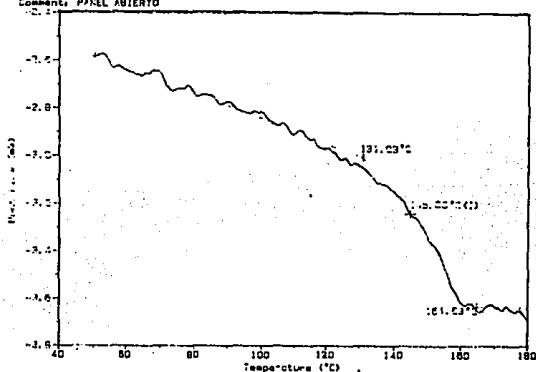


Fig. D.7 Termograma de temperatura de transición vítrea para los productos de reacción de SMA con 5 % de dodecilamina, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 81,000$, realizado en el extrusor Haake.

Sample: M2 PS-MMA+6% DODECILAMINA
Method: ROSA MARIA

ISC File: ROSA.27
Run Date: 06/18/92 09:39

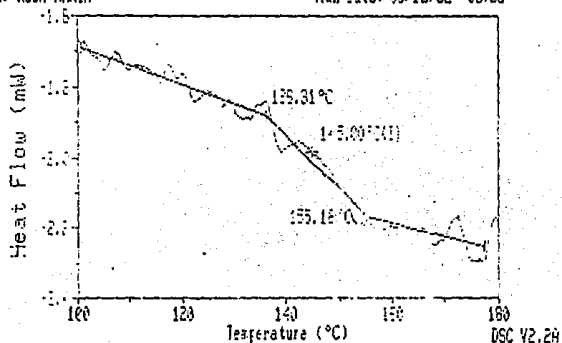


Fig. D.8 Termograma de temperatura de transición vítrea para los productos de reacción de SMA con 6 % de dodecilamina, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 81,000$, realizado en el extrusor Haake.

ANEXO E

En este anexo se presentan los termogramas de calorimetría diferencial de barrido CDB en los que se determina la temperatura de transición vítrea (T_g) de los productos que se obtuvieron en el extrusor de doble husillo Werner & Pfleiderer con las reacciones siguientes:

- SMA con concentraciones en peso de 2 y 4 % de dodecilamina y diferentes porcentajes de elastómeros funcionalizados como son: PBF polibutadieno injertado con 8 % de anhídrido maleico y SEBSF (Terpolímero en bloque Estireno- Etil-Butil- Estireno) injertado con 2 % de anhídrido maleico, se utilizó como lubricante polibutadieno líquido de $M_n = 30,000$.

Sample: M: PS-MA-21POLIBUTADIENO
Size: 0.0000 mg
Method: DSC
Comment: PAMEL ABIERTO

File: ELENA.73
Operator: LUIS MARIA C. RUIZ
Run Date: 09/29/93 12:45

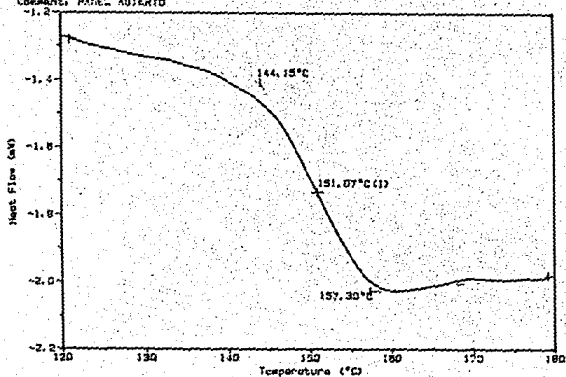


Fig. E.1 Termograma de temperatura de transición vítrea del SMA puro mezclado en el extrusor de doble husillo con 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 30,000$.

Sample: M3 PB-MA+2DODECILAMINA+2EPB
Size: 0.0000 mg
Method: ROSA
Comments: PAÑEL ABIERTO

DSC

File: ROSA.73
Operator: LIC MARIA E. ROSA
Run Date: 08/20/93 12:20

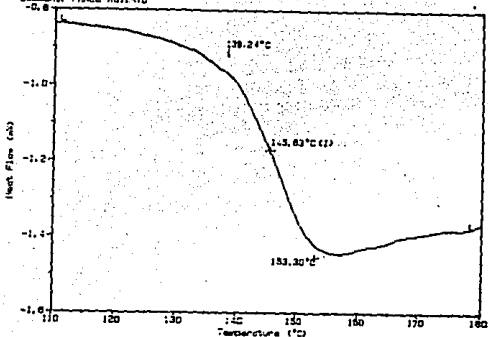


Fig. E.2 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA y 2 % de dodecilamina utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 30,000$.

Sample: M3 (PAÑEL ABIERTO)
Method: ROSA MARIA

DSC File: ROSA.80
Run Date: 10/05/93 12:33

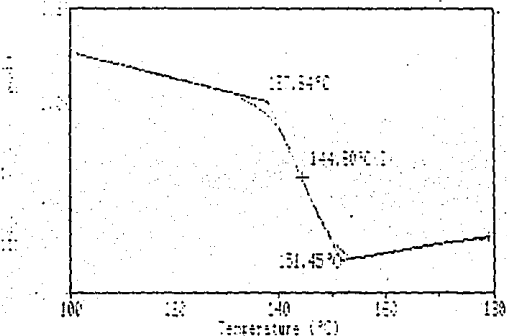


Fig. E.3 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA y 2 % de dodecilamina y 1 % de polibutadieno funcionalizado 8 % con anhídrido maleico, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de $M_n = 30,000$.

Sample No: 0101-0101
 Size: 0.0000 g
 Material: RGA MAFIA
 Contents: PG-MA-11200001311-11200001311B

300

File: RGA.02
 Operator: LUIS MORA D. 01/11/01
 Run Date: 10/18/01 10:29

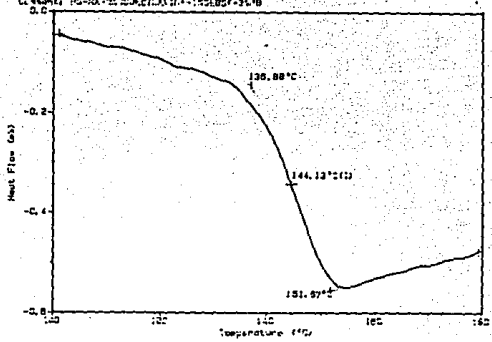


Fig. E.4 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA y 2 % de dodecilamina y 1 % de SEBSf, utilizando como lubricante 3 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

Sample No: 0101-0101
 Size: 0.0000 g
 Material: RGA MAFIA
 Contents: PG-MA-11200001311-11200001311B

300

File: RGA.04
 Operator: LUIS MORA D. 01/11/01
 Run Date: 10/18/01 10:30

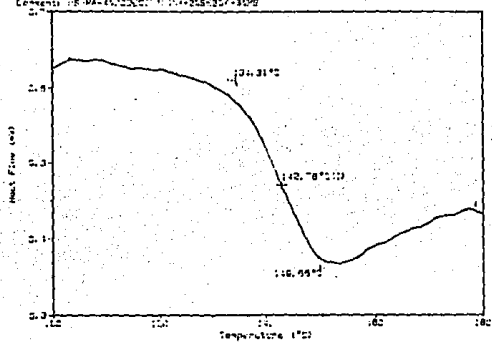


Fig. E.5 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA y 4 % de dodecilamina y 2 % de SEBSf, utilizando como lubricante 3 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

ANEXO F

En este anexo se presentan los termogramas de calorimetría diferencial de barrido CDB en los que se determina la temperatura de transición vítrea (T_g) de los productos que se obtuvieron en el extrusor Haake con la reacciones siguientes:

- SMA con concentraciones en peso del 1 al 4 % de 4,4' diamino difenil éter, y una relación en peso de polibutadieno líquido utilizado como lubricante con respecto a la diamina de 2:1.
- SMA con concentraciones en peso de 2 y 4 % de 4,4' diamino difenil éter, 0.5 % y 1 % de polibutadieno injertado con diferentes porcentajes de anhídrido maleico, y una relación en peso de polibutadieno líquido utilizado como lubricante con respecto a la diamina de 2:1,

Sample: PS-MA- IZAMINA- 3D4LE (04) DSC File: ROSA.32
 Size: 0.0000 mg Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
 Method: ROSA MARIA Run Date: 11/09/92 13:33
 Comment: PANEL ABIERTO

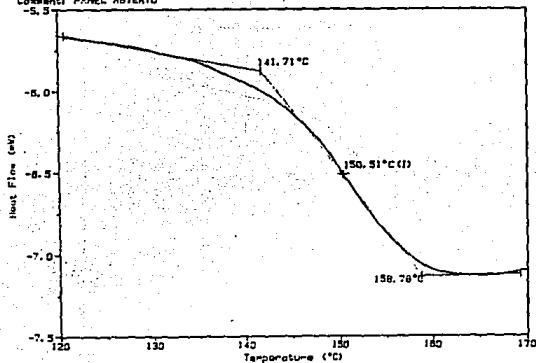


Fig. F.1 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA y 1 % de diamina, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

Sample: PS-MA- ZIAMINA- 5D4LE (02) DSC File: ROSA.20
 Size: 0.0000 mg Operator: LUZ MARIA C. RUIZ
 Method: ROSA MARIA Run Date: 11/09/92 12:17
 Comment: PANEL ABIERTO

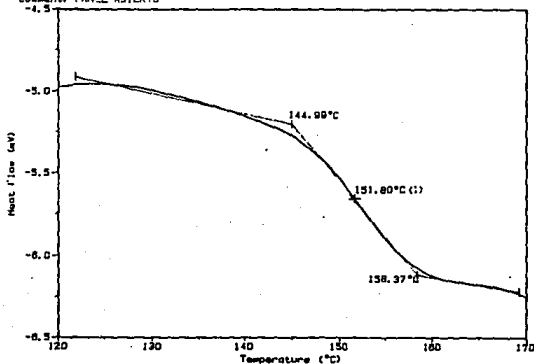


Fig. F.2 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA y 2 % de diamina, utilizando como lubricante 4 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

Sample: PS-MA-ACAVINA-SHULE (43)
Size: 0.000 mg
Method: ROSA MARIA
Comments: PANEL ABIERTO

DSC

File: ROSA.3C
Operator: LUI MARIA E. RUIZ
Run Date: 11/28/92 13:58

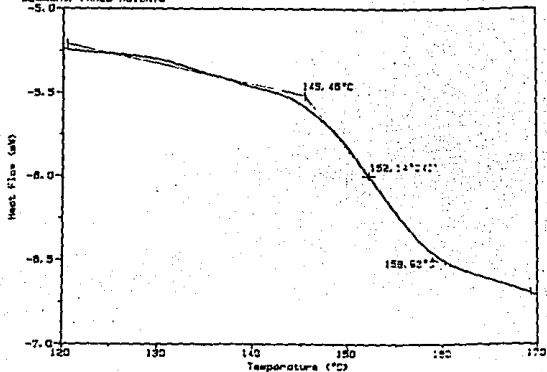


Fig. F.3 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA y 3 % de diamina, utilizando como lubricante 6 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

Sample: PS-MA-ACAVINA-TRIALE (41)
Size: 0.000 mg
Method: ROSA MARIA
Comments: PANEL ABIERTO

DSC

File: ROSA.3C
Operator: LUI MARIA E. RUIZ
Run Date: 11/29/92 11:38

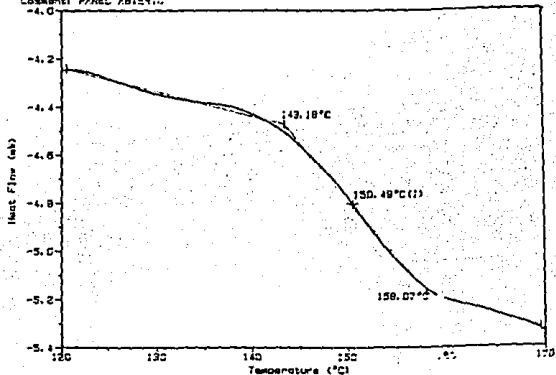


Fig. F.4 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA y 4 % de diamina, utilizando como lubricante 8 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

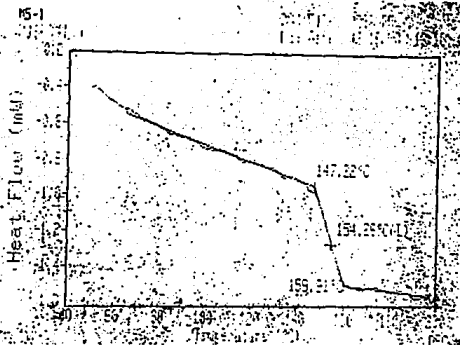


Fig. F.5 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA, 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de Mn=10,000 funcionalizado 4.9 %, utilizando como lubricante 4 % de polibutadieno de Mn = 30,000.

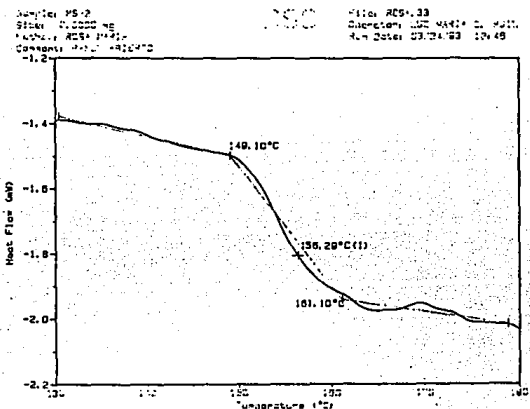


Fig. F.6 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA, 4 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de Mn=10,000 funcionalizado 3.2 %, utilizando como lubricante 4 % de polibutadieno de Mn = 30,000.

Sample: M10-1
Size: 0.0000 mg
Method: RGA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: C:\RGA.008
Operator: LUZ MA.
Run Date: 21-Apr-93 09:13

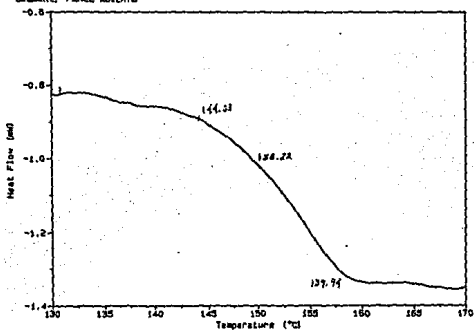


Fig. F.7 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA, 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de Mn=30,000 funcionalizado 6.85 %, utilizando como lubricante 4 % de polibutadieno de Mn = 30,000.

Sample: M10-2
Size: 0.0000 mg
Method: RGA
Comment: PANEL ABIERTO

DSC

File: C:\RGA.008
Operator: LUZ MA.
Run Date: 21-Apr-93 10:38

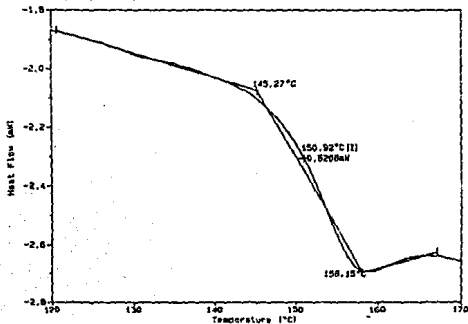


Fig. F.8 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA, 4 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de Mn=30,000 funcionalizado 6.85 %, utilizando como lubricante 8 % de polibutadieno de Mn = 30,000.

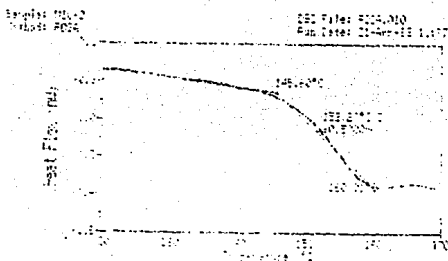


Fig. F.9 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA, 2 % de diamina y 1 % de polibutadieno de $M_n=10,000$ funcionalizado 3.2 %, utilizando como lubricante 4 % de polibutadieno de $M_n = 30,000$.

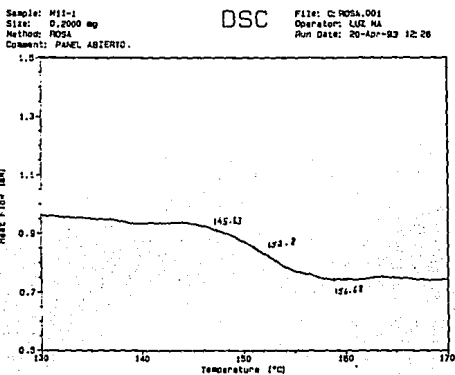


Fig. F.10 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA, 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de $M_n=10,000$ funcionalizado 3.2 %, utilizando como lubricante 4 % de polibutadieno de $M_n = 30,000$.

Sample: M12-3 R. CORDONA O. M. 0302
Size: 22.0000 mg
Method: D. MANERO
Comment: ATH. DE M2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN

DSC

File: C:\M12-3\CON.196
Operator: CARMEN VAZQUEZ
Run Date: 19-May-93 14:37

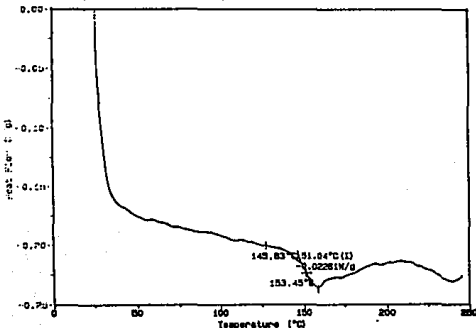


Fig. F.11 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA, 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno (RICON) funcionalizado 8 %, utilizando como lubricante 2 % de polibutadieno de Mn = 30,000.

Sample: M12-4 R. C. O. MANERO 0302
Size: 22.0000 mg
Method: D. MANERO
Comment: ATH. DE M2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN

DSC

File: C:\M12-4\CON.196
Operator: CARMEN VAZQUEZ
Run Date: 17-May-93 12:44

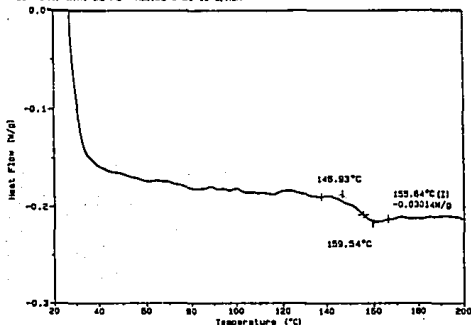


Fig. F.12 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA, 2 % de diamina y 1 % de polibutadieno (RICON) funcionalizado 8 %, utilizando como lubricante 3 % de polibutadieno de Mn = 30,000.

Sample: M12-5 R.C OM 0302
Size: 26.4000 mg
Method: TD
Comment: VEL DE CAL 10°C/MIN

DSC

File: A:M-1MST0.102
Operator: CARMEN VAZQUEZ
Run Date: 17-May-93 13:51

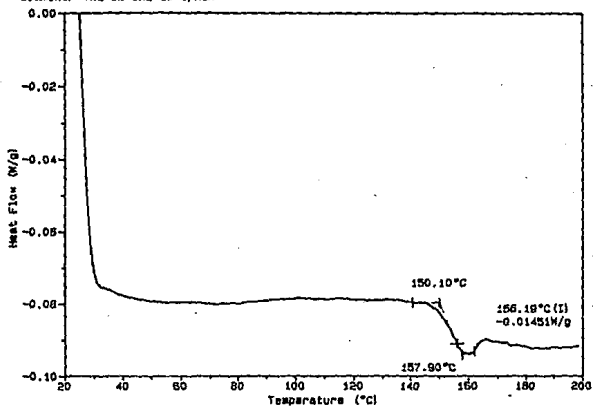


Fig. F.13 Termograma de temperatura de transición vítrea para el producto de reacción de SMA, 4 % de diamina y 1 % de polibutadieno (RICON) funcionalizado 8 %, utilizando como lubricante 5 % de polibutadieno de $M_n = 30,000$.

ANEXO G

En este anexo se presentan los termogramas del Análisis termogravimétrico (ATG) para la obtención de la temperatura de descomposición y estabilidad térmica de los materiales que se obtuvieron con las siguientes reacciones llevadas a cabo en el extrusor Haake.

- SMA con concentraciones en peso del 1 al 4 % de 4,4' diamino difenil éter, y una relación en peso de polibutadieno líquido utilizado como lubricante con respecto a la diamina de 2:1.
- SMA con concentraciones en peso de 2 y 4 % de 4,4' diamino difenil éter, 0.5 % y 1 % de polibutadieno injertado con diferentes porcentajes de anhídrido maleico, y una relación en peso de polibutadieno líquido utilizado como lubricante con respecto a la diamina de 2:1,

Sample: MOPS-NA+ZAMINAR, C.O. NÚMERO 0302 TGA
 Size: 11.7650 mg
 Method: D. NÚMERO
 Comment: ATM. DE N2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN

File: C:\MOPSMANCOH.188
 Operator: CARMEN VAZQUEZ
 Run Date: 17-May-93 20:11

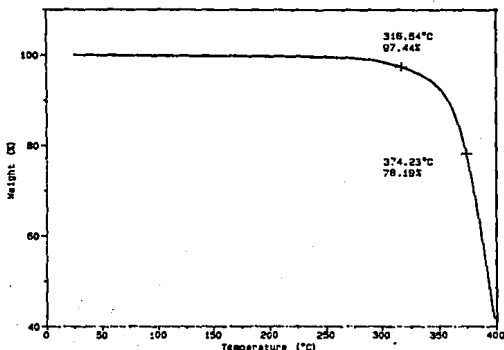


Fig. G.1 Termograma de descomposición del producto de reacción de SMA con 2 % de diamina y 4 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000 utilizado como lubricante.

Sample: PS-NA+Z AMINA+DRAAF ON AC 0302 TGA
 Size: 24.0340 mg
 Method: TÉCNICOS ACADÉMICOS
 Comment: ATM. DE N2 VEL. 10°C/MIN

File: C:\PSNA+DMRC.03
 Operator: CARMEN VAZQUEZ
 Run Date: 19-Feb-93 12:01

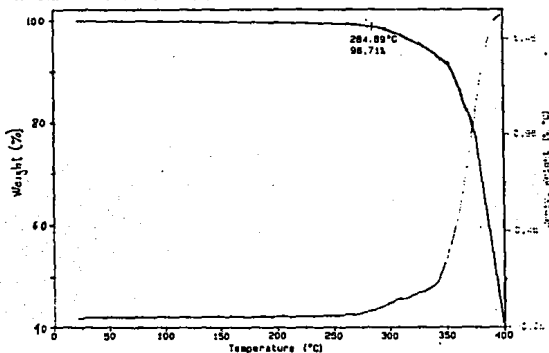


Fig. G.2 Termograma de descomposición del producto de reacción de SMA con 4 % de diamina y 8 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000 utilizado como lubricante.

Sample: MS-1 PS-MA+ZANINA+.5F D3 0302 TGA
 Size: 15.8060 mg
 Method: O. NABERO
 Comment: ATN. DE N2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN

File: C:MS-15FRCON.184
 Operator: CARMEN VAZQUEZ
 Run Date: 29-Apr-93 11:21

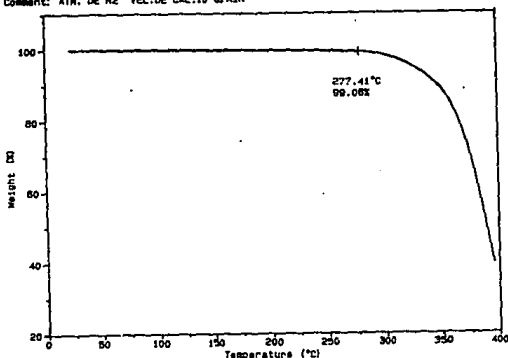


Fig. G.3 Termograma de descomposición del producto de reacción de SHA con 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de Mn =10,000 funcionalizado 4.9 %, se utilizó como lubricante 4 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

Sample: MS-2 PS-MA+ZANINA+.5MALE FUN TGA
 Size: 38.5050 mg
 Method: O. NABERO
 Comment: ATN. DE N2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN 0302

File: C:MS2-RCOM.148
 Operator: CARMEN VAZQUEZ
 Run Date: 29-Apr-93 11:00

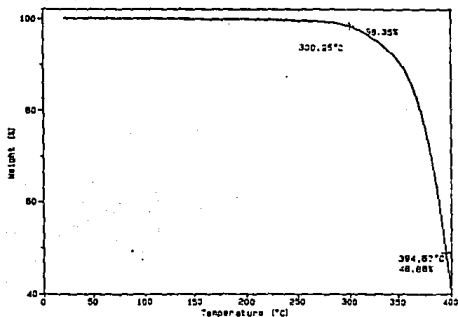


Fig. G.4 Termograma de descomposición del producto de reacción de SHA con 4 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno de Mn =10,000 funcionalizado 3.2 %, se utilizó como lubricante 8 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

Sample: M12-3 PS-MA+2EAMINA.5E (R131)0302 TGA
Size: 27.8120 mg
Method: O. MANERO
Comment: ATM. DE N2 VEL.DE CAL..10°C/MIN

File: C:\M12-3RCOM.162
Operator: CARMEN VAZQUEZ
Run Date: 28-Apr-93 12:43

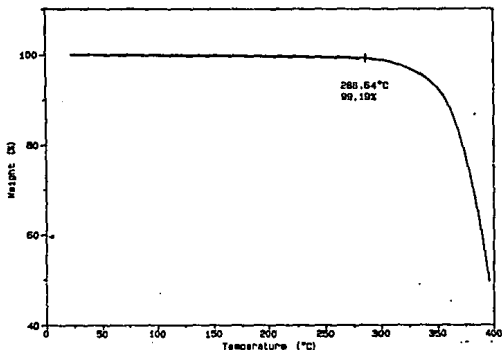


Fig. G.5 Termograma de descomposición del producto de reacción de SMA con 2 % de diamina y 0.5 % de polibutadieno funcionalizado 8 %, se utilizó como lubricante 2 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

Sample: M12-4 PS-MA+2EAMINA+1E (R131)0302 TGA
Size: 31.8130 mg
Method: O. MANERO
Comment: ATM. DE N2 VEL.DE CAL..10°C/MIN

File: C:\M12-4RCOM.161
Operator: CARMEN VAZQUEZ
Run Date: 27-Apr-93 15:14

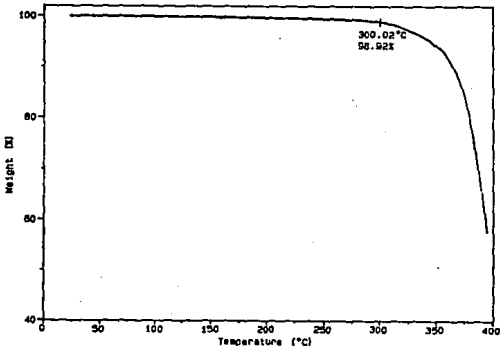


Fig. G.6 Termograma de descomposición del producto de reacción de SMA con 2 % de diamina y 1 % de polibutadieno funcionalizado 8 %, se utilizó como lubricante 3 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

Sample: M12-8 R. C. O. MANERO C302
Size: 12.7180 mg
Method: D. MANERO
Comment: ATM. DE N2 VEL. DE CAL. 10°C/MIN

TGA

File: C:\M12-8\COM.187
Operator: CARMEN VAZQUEZ
Run Date: 17-May-93 18:21

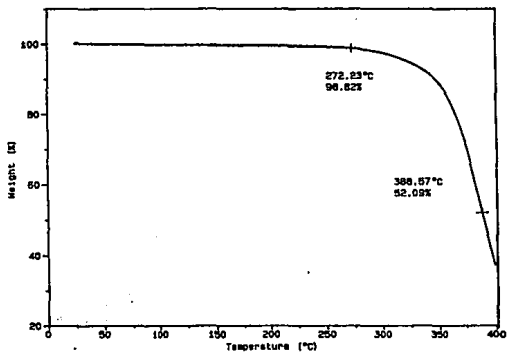


Fig. G.7 Termograma de descomposición del producto de reacción de SMA con 4 % de diamina y 1 % de polibutadieno funcionalizado 8 %, se utilizó como lubricante 5 % de polibutadieno líquido de Mn = 30,000.

CAPITULO 7

BIBLIOGRAFIA

- Aldrich (1990) "Catalog Handbook of fine Chemical" Aldrich Chemical Company Inc.
- Byung Kyu Kim and Sang Lin Park (1991) "Reactive Melt Blends of Nylon with Poly(styrene-co-maleic anhydride)" *J. App. Polym. Sci.* vol.43 p. 357-363.
- Ballegoole Peter and Rudib Alfred (1990) "Reactive Extrusion of poly(vinyl chloride) Compound with Polyethylene and with Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers" *J. App. Polym. Sci.* vol. 39, p 2097-2117.
- Brady Jean M (1992) "The effect of Thermal ageing on impact-modified engineering resins" *Polymer* vol. 33, No. 14, p 2981- 2988.
- Brandrup J. and Immergut E.H (1975) "Polymer Handbook" 2a. Edition, Printed in the USA.
- By Zane et al (1986) "Reactive Extrusion" *Plastics compounding*, Sep-oct. p 24-38.
- Billmeyer Fred W. Jr. (1962) "Textbook of Polymer Science" 2a. Edition, Printed in Japan.
- Billmeyer Fred Jr. (1984) " Textbook of Polymer Science " 3a. Edition Printed in USA.
- Chemical Abstracts, (1980, 1981).
- Crespy A and Caze C. (1992) "Impact Resistance Performances of Polyamide 6 Blended with Different Rubber Phases" *Polym. Eng. Sci.* vol. 32, No. 14, p 273- 279.
- Chin- Ping Yang and Youg-yu Yen (1992) "New Poly(amide-imide)s Syntheses. I. Soluble High- Temperature Poly(amide-imide)s Derived from 2,5- Bis(4-and Various Aromatic Diamines)". *J. Polym. Sci. Part. A*, vol. 30, p 1855- 1864.
- Das Bibekanda, et al. (1993) "Natural Rubber- Polystyrene interpenetrating networks. Morphology and Mechanical proprieties" *Eur. Polym. J.* vol. 29, No. 1, p 57- 61.

- Feng- Chih Chany and Yih- Chyun Hwo (1991) "Styrene Maleic Anhydride and Styrene Glycidyl Methacrylate Copolymers as In Situ Reactive Compatibilizers of Polystyrene/Nylon 6,6 Blend" *Polym. Eng. Sci.* vol. 31 No. 21, p 1509- 1519.
- Fumio Ide and Akira Hasegawa (1974) "Studies on Polymer Blend on Nylon 6 and Polypropylene or Nylon 6 and Polystyrene Using the Reaction of Polymer" *J. App. Polym. Sci.* vol. 18, p 963- 974.
- Flaschka H. A et al (1984) "Química Análítica Cuantitativa" vol. 2, Ed. Continental S. A.
- Ganzeveld K. J and Janssen L. P. B. M (1992) "The grafting of Maleic Anhydride on High Density Polyethylene in a Extruder" *Polym. Eng. Sci.* vol. 32, No. 7, p 467- 474.
- Gaylord Norman G. et al. (1989) "High Density Poly ethylene- g- Maleic Anhydride Preparation in Presence of Electron Donors" *J. App. Polym. Sci.* vol. 38, p 359- 371.
- George H et al. (1984) "Química Análítica Cuantitativa" 1a. Edición, Ed. CECSA.
- Hergenrother et al. (1985) "Impact Resistant Polymeric Compositions Containing polyamides, Maleic Anhydride adducts of hydrogenated polymers and graft copolymers thereof" No. 4,508,874, Apr. 2 USA.
- Houwink R. and Salomon G (1967) "Adhesion and Adhesives" Vol. 1 2a. Edition.
- Hyun M. E. and Kim S. C. (1988) "A Study on the Reactive Extrusion Process of Polyurethane" *Polym. Eng. Sci.* col. 28, No. 11, p 743- 751.
- Koenig Jack L (1992) "Sp4ectroscopy of Polymers" Printed in USA for ACS.
- Kirk Raymond E. y Othmer Donald F. (1961) Tomo II "Enciclopedia de Tecnología Química" Impreso en México, 1a. Edición, Ed. Hispano-Americana.
- Lenga Robert E. (1985) "The Sigma Aldrich Library of Chemical Safety Data" Printed in USA.
- Mackenzic R. C. (1970) "Diferential Thermal Analysis" Ed. Ac. Press London N Y.
- Morrison Thornton Robert and Boyd Neilson Robert (1992) "Organic Chemistry" 6a. Edition New York University Printed in USA.
- Rabek Jan F. (1980) "Experimental Methods in Polymer Chemistry" Ed. John Wiley N. Y.

- Ramos Carpio M.A y M. R de Maria Ruiz (1988) "Ingeniería de los materiales plásticos" Ed. Díaz de Santos, S. A.
- Sánchez Roa Fabiola (1993) "Funcionalización de Polímeros de Ingeniería" Tesis UNAM.
- Saral M. N. et al. (1993) "An Aromatic Amine as a Co- Curing Agent in Epoxy- Bisimide Blends" *J. App. Polym. Sci.* vol. 49, p 1131-1144.
- Sheng Jing, et al. (1990) "Investigation of Graft Polymerization of Maleic Anhydride onto Polybutadiene Rubber" *J. Macromol. Sci. Chem.* A27(2), p 167-178.
- Simon W. Clerc T. (1977) "Elucidación Estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscopicos" Tomo 1 Tablas. Ed. Alhambra.
- Solomons T.W.G (1979) "Química Orgánica" Ed. Limusa.
- Triacca V. J, et al. (1992) "Reactive Compatibilization of Blends of Nylon 6 and ABS Materials" Dpto. of Chem. Eng. and Cen. for Polym.Resch. The University of Texas at Austin, Texas 78712.
- Tovar Hernández Ma. Gabriela (1992) "Obtención de un Copolímero de Poliestireno Funcional más Anilina vía Extrusión Reactiva" Tesis UNAM.
- Orozco Fernando (1985) "Análisis Químico Cuantitativo" 16 Edición, Ed. Purrúa S. A.
- Ottenbrite/Utracki/Inoue (1987)"Current Topics in Polymer Science" Rheology and Polymer Processing Multiphase Systems vol. 2, p 256-281. Ed. Hanser Publishers, Munich Viena N.Y.
- Pecsok Robert L y Shields Donald L (19) "Métodos Modernos de Análisis Químicos" Ed. Limusa.
- Pouchet Charles J. (1985) "The Aldrich Library of FT-IR" Spectra Ed. 1 vol. 3, Printed in USA.
- Ureno et al (1982) "Resin Compositions" No. 4,315,086. Feb. 9 USA.
- Ureta Ernesto (1989) "Polímeros Estructura, Propiedades y aplicaciones" Ed. Limusa.
- Weast Robert C. Ph. D (1988) "Handbook of Chemistry and Physics 1 Student" Ed. CR Press Inc. Florida.
- Willis J. M and Favis B. D (1990) "Reactive Processing of Polystyrene-co- maleic anhydride/Elastomer Blends: Processing-Morphology- Property Relationships" *Polym. Eng. Sci.* vol. 30, No. 17, p 1073-1084.
- Wiley John & Sons, Inc. (1988) "Polymer Blend" *Enc. of Polym. Sci. and Eng.* vol. 12, p 399-455.

- Xanthos M. and Dagli S. S (1991) "Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing" *Polym. Eng. Sci.* vol. 31, No. 13, p 929- 934.
- Yoshiyuki Oishi et al. (1992) "Synthesis and Properties of Segmented Aromatic Poly(ether Sulfone)- Amide and Poly(ether sulfone)- Imide Copolymers" *J. Polym. Sci. Part. A. Chem.* vol 30, p 2217- 2221.