

12  
Reg.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

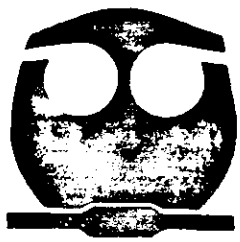
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES

ESTUDIOS PARA LA OBTENCION DE  
POLIESTIRENOS FUNCIONALIZADOS, VIA  
EXTRUSION REACTIVA.

TESIS MANCOMUNADA  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A N :  
OCTAVIO ISRAEL ARREGUIN CHAVEZ  
CARLO MAGNO MENDOZA ROSAS



MEXICO, D. E.

1998

259809

TESIS CON  
LIBRETA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

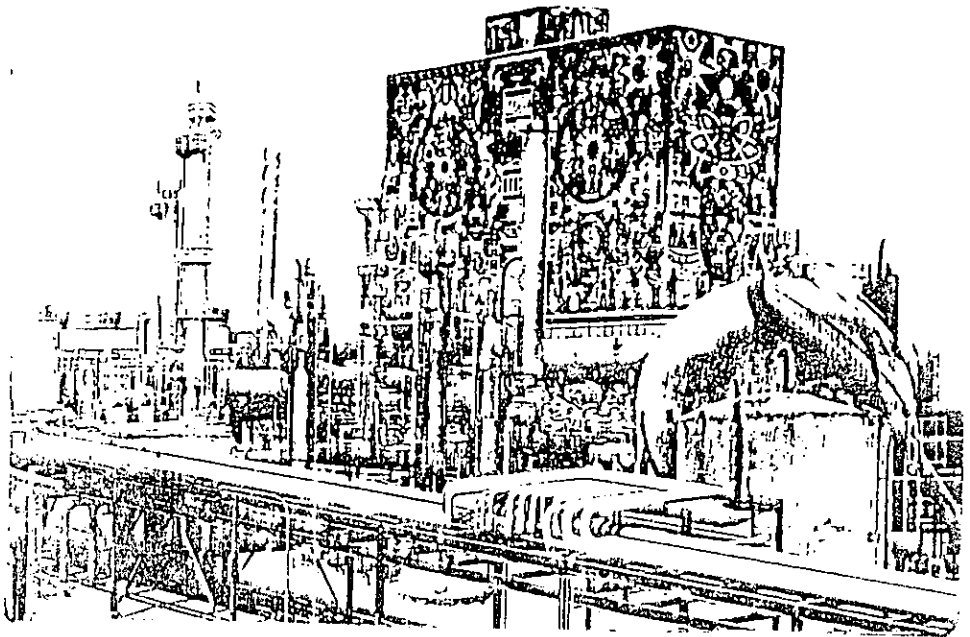
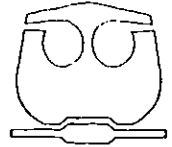
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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



**Universidad Nacional  
Autónoma de México**

Facultad de Química



*INGENIERIA QUÍMICA*

*GENERACIÓN 93*

JURADO ASIGNADO

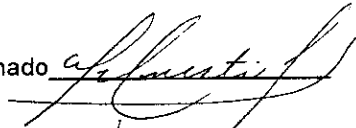
Presidente Prof. FLORES RAMIREZ HELIO.  
Vocal Prof. SALDIVAR GUERRA ENRIQUE.  
Secretario Prof. URESTI MALDONADO MARCO ANTONIO.  
1er. suplente Prof. OLIVARES SANDOVAL JORGE ADRIAN.  
2do. suplente Prof. REVILLA VAZQUEZ RAUL JAVIER.

Lugar donde se desarrolló este trabajo

Laboratorio de Polímeros 213  
Conjunto "E"  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México

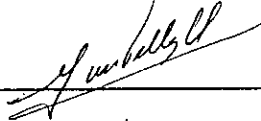
Asesor del tema

M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado



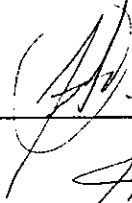
Supervisor Técnico

M. en C. Minerva Téllez Ortíz



Sustentantes:

Octavio Israel Arreguín Chávez



Carlo Magno Mendoza Rosas



**A mi padre:** Octavio Arreguín Patiño, con gran admiración y respeto por su valiosa ayuda y dedicación en mi formación profesional.

**A mi madre:** Josefina Chávez Melesio, con gran respeto y cariño porque siempre ha tenido confianza en mí apoyándome para salir adelante.

**A mis hermanas:** Rubi y Lupita, para las que espero sea un buen ejemplo, y al que traten de superar sin importar los obstáculos que se les atraviesen en la vida.

**A Kary:** con cariño por su apoyo y comprensión en los momentos difíciles.

**A mis Abuelitos:** con respeto y cariño, agradeciendo los consejos que de ellos he recibido y apoyo que me han dado.

**A Carlo Magno:** por su paciencia y amistad.

**A todas aquellas personas, tíos, primos y amigos** que me han apoyado para seguir adelante.

## **DEDICATORIAS.**

Con este trabajo culmino mi etapa como estudiante e inicio mi camino como profesional, a finales de un siglo que se ha convertido en la suma de todos los días de la historia, es el siglo que ha cambiado la concepción del tiempo y el espacio, en el que con mayor profundidad hemos intentado mirar hacia el fondo de nuestra alma para reconocernos en la total estatura de nuestra condición humana, rompiendo esquemas y tabúes cuando hemos decidido cambiar las coordenadas de los límites entre el bien y el mal. Para llegar a este fin de milenio no se logra de la noche a la mañana, ni tampoco en una forma individual, por tal razón quiero dedicar este trabajo:

**A MI MADRE.-** Por ser la mujer que me brindó sus embelesos y me envolvió en sus besos cuando necesité un poco de ternura, y que hoy está consciente de que edificó a un hombre de aquel niño que arrulló en su cuna.

**A MI PADRE.-** Por hacerme entender que como mexicano tengo el deber de educar a las personas que han tenido menos oportunidades, ya que la educación y la cultura son la salvación de nuestro pueblo, para poder lograr un desarrollo no únicamente económico, sino moral e intelectual.

**A MIS HERMANOS.-** Porque me han enseñado que la comunicación entre hermanos todavía existe, y lo único que hace falta para ello, es que halla disposición y un sincero deseo de escuchar a los demás. Gracias por enseñarme a aceptar mis derrotas con la cabeza en alto, con los ojos bien abiertos, por ayudarme a construir mis caminos en el hoy, porque el terreno de mañana es demasiado incierto para hacer planes.

**A LILIANA.-** Por los momentos inolvidables que me ha regalado, por las palabras significativas que me despertaron de una adolescencia inexperta, por todas las cosas que hemos vivido ¡ GRACIAS BONITA ! .

**A MARGARITA.-** Por ignorar mis debilidades y permanecer firmemente atada a las posibilidades de lo bueno que hay en mí, porque es la persona auténtica, transparente, llena de sensibilidad y amor que mis sueños afirmaban que existía.

**A ISRAEL.-** Por la paciencia que me tuvo en la realización de este trabajo.

**A TI SEÑOR.-** Por darle vida a una criatura lavable de pies a cabeza, sin ser de plástico, poseedor de 180 piezas movibles y todas reemplazables, capaz de funcionar a base de café negro y las sobras de la comida " EL SER HUMANO "

**CARLO MAGNO.**

## INDICE.

Introducción .....	1
<b>CAPITULO 1</b>	
<b>1.- ANTECEDENTES Y GENERALIDADES</b>	
1.1 Modificación Reactiva .....	4
1.1.1 Extrusión Reactiva (REX) .....	4
1.1.2 Características del Proceso REX .....	6
1.1.3 Ventajas de la Extrusión Reactiva .....	6
1.1.4 Tipos de reacciones en REX .....	7
1.1.5 Aplicaciones de la Extrusión Reactiva .....	8
1.2 Importancia de las Mezclas de Polímeros .....	9
1.3 Mezclas Poliméricas .....	10
1.4 Compatibilidad en Mezclas Poliméricas .....	11
1.5 Funcionalización de Polímeros .....	15
1.6 Funcionalización de Poliestireno .....	16
1.6.1 Síntesis de Acil-Poliestirenos .....	17
1.6.2 Síntesis de Carboxi-Poliestirenos .....	19
1.6.3 Síntesis de Succinil-Poliestirenos .....	22
1.7 Trabajos Anteriores .....	31
1.8 Caracterización de Polímeros .....	32
1.8.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR) .....	33
1.8.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	36
1.8.3 Viscosimetría .....	37
1.8.4 Propiedades Mecánicas .....	37
1.9 Diseño de Experimentos Taguchi .....	41
<b>CAPITULO 2</b>	
<b>2.- Parte Experimental</b>	
2.1 Reactivos .....	44
2.2 Equipo .....	46
2.2.1 Descripción .....	46
2.2.2 Procedimiento .....	47
2.3 Diseño Experimental .....	51
2.3.1 Preparación de PS Acetilado .....	51
2.3.2 Preparación de PS Succinilado .....	58
2.3.3 Preparación de Mezclas Nylon/PS Modificado .....	60

2.4 Caracterización .....	61
2.4.1 Purificación de Materiales Funcionalizados .....	61
2.4.2 Contenido de Anhídrido Acético y Succínico .....	61
2.4.3 Análisis Térmico .....	64
2.4.4 Espectroscopia IR .....	65
2.4.5 Análisis Viscosimétrico .....	65
2.4.6 Análisis Mecánico .....	65
2.4.7 Análisis Mecánico Dinámico (DMA) .....	66
 <b>CAPITULO 3</b>	
3.- Resultados y Análisis de Resultados	
3.1 Determinación del Tiempo de Residencia .....	67
3.2 Efecto del A.Acético y Succínico en el PS .....	68
3.3 Obtención de Materiales Funcionalizados Óptimos .....	78
3.4 Compatibilidad de Materiales Modificados con Nylon .....	85
3.5 Análisis Económico .....	92
3.5.1 Análisis Económico para PS-ACET .....	92
3.5.2 Análisis Económico para PS-SUCC .....	93
3.6 Tendencia al Futuro .....	94
 <b>CAPITULO 4</b>	
4. Conclusiones y Recomendaciones .....	95
 <b>5.- Bibliografía .....</b>	
 <b>6.- Apéndices</b>	
Apéndice 1 .....	103
Apéndice 2 .....	106
Apéndice 3 .....	125
Apéndice 4 .....	154



## **SIMBOLOGIA.**

**ABS:** Terpolímero de Acrilonitrilo-butadieno-estireno.

**A.Acét.:** Anhidrido Acético.

**A.Succ.:** Anhidrido Succínico.

**ASTM:** American Standard of Test Method.

**Cat.:** Catalizador

**Conc.:** Concentración.

**DMA:** Análisis Mecánico Dinámico.

**DSC:** Calorimetría Diferencial de Barrido.

**EPDM:** Etileno-Propileno-Dieno.

**FTIR:** Infrarrojo por transformadas de Fourier.

**HDPE:** Poliestireno de alta densidad.

**IR:** Infrarrojo.

**LDPE:** Poliestireno de baja densidad.

**MA:** Anhidrido Maleico.

**Mn:** Peso Molecular.

**PA:** Poliamida.

**PB:** Polibutadieno.

**PET:** Polietilen Tereftalato.

**PS:** Poliestireno.

**PSAC:** Poliestireno Acetilado.

**PP:** Polipropileno.

**PSSu:** Poliestireno Succinilado.

REX: Extrusión Reactiva.

RMN: Resonancia Magnética Nuclear.

RPM: Revoluciones Por Minuto.

SAN: Copolímero estireno-acrilonitrilo.

SBR: Copolímero hule estireno-butadieno.

SMA: Estireno-Anhidrido Maleico.

Solv.: Solvente.

T.bar.: Temperatura de barril.

T.cab.: Temperatura de cabezal.

Tg: Temperatura de Transición Vítreo.

THF: Tetra Hidro Furano.

## **INTRODUCCIÓN.**

La modificación reactiva de polímeros, en los últimos 35 años, ha cobrado mucho interés en el área de investigación. La funcionalización de los polímeros mediante este proceso permite obtener -a partir de plásticos de uso ordinario, mejor conocidos como "Commodity Plastics" o plásticos de gran volumen- nuevos materiales con mejores propiedades y un mayor valor agregado, así como un ahorro en el número de etapas de proceso, y en el uso de solventes, con los consiguientes impactos ambientales.

En muchas ocasiones a pesar de las cualidades del polímero, la falta de grupos polares reactivos en la estructura del mismo, limita su aplicación como compatibilizante para mezclas con otros polímeros.

Para combatir esta desventaja se ha empleado, dando muy buenos resultados, la funcionalización del poliestireno con monómeros vinílicos funcionales, como ácidos carboxílicos y sus anhídridos, entre los cuales, los anhídridos acético, succínico y maleico han recibido especial atención, ya que los tres no presentan un alto costo y su estructura química los hace altamente reactivos.

La utilidad de los polímeros funcionalizados depende de la naturaleza del polímero y del grupo funcional que se introduzca, siendo uno de los enfoques principales su aplicación como compatibilizante en mezclas poliméricas.

El propósito de este trabajo es el de funcionalizar poliestireno, vía extrusión reactiva, para de esta forma obtener materiales con características específicas, en cuanto a resistencia mecánica, térmica, química y/o facilidad de procesamiento.

Durante el desarrollo del proyecto FQ/CONACYT, " Funcionalización de polímeros para aleaciones con plásticos de ingeniería vía extrusión reactiva", se llevaron a cabo estudios de funcionalización de poliestireno vía química y se obtuvieron poliestirenos acetilados, succinilados, clorometilados y carboxilados, por lo que para darle continuidad a dicho trabajo se propone estudiar la obtención de estos materiales vía procesado reactivo.

En el caso de las poliolefinas el principal problema a vencer son las reacciones laterales, como el rompimiento de cadena<sup>1</sup> y el entrecruzamiento<sup>2</sup>, ya que no solo reducen la eficiencia de injercción, sino que también perjudican las propiedades mecánicas del polímero. Es por esto que la búsqueda de reactivos que minimicen el efecto de estas reacciones laterales resulta de particular interés.

Por lo antes expuesto los objetivos para este trabajo son:

## **OBJETIVOS.**

- Estudiar la posibilidad de funcionalización de poliestireno vía procesado reactivo para la obtención de poliestireno acetilado y succinilado, a partir de poliestireno y anhídridos acético y succínico.

- Caracterización fisicoquímica de los materiales obtenidos y

- Estudiar la miscibilidad de mezclas de poliestirenos funcionalizados con poliamida.

Para alcanzar dichos objetivos se proponen las siguientes metas:

a) Establecer condiciones de reacción para la obtención de poliestirenos funcionalizados.

b) Determinación de propiedades térmicas - temperatura de transición vítrea de los materiales obtenidos -

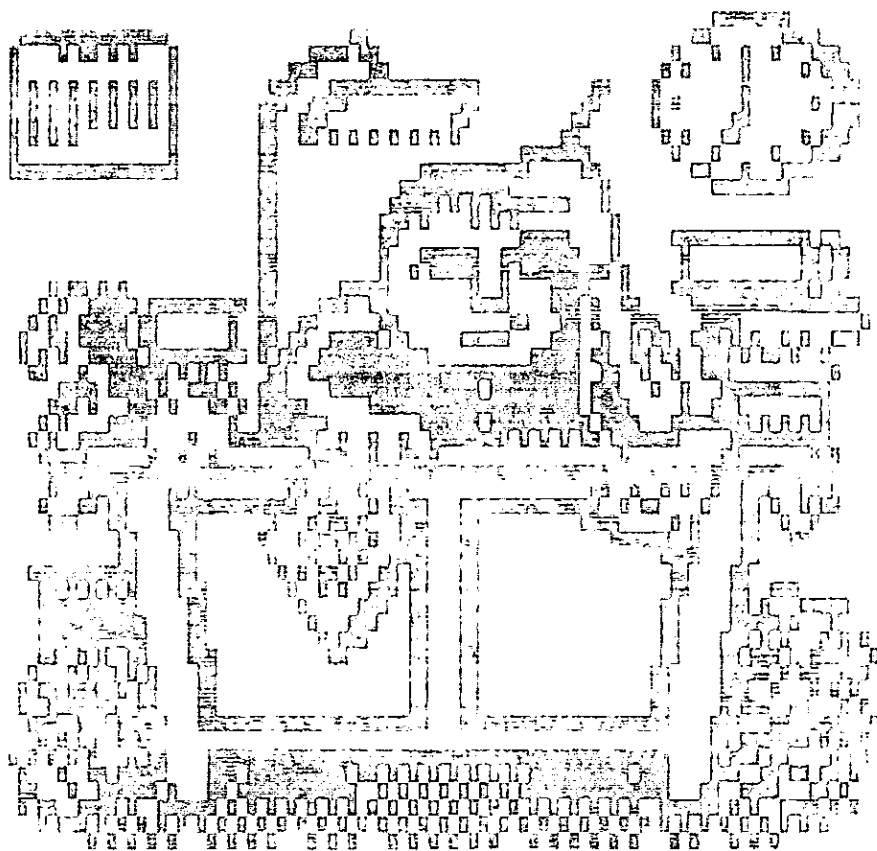
c) Estudio del grado de funcionalización por FTIR.

d) Estudiar el efecto de la funcionalización sobre las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos.

e) Estudio de miscibilidad de mezclas de poliestirenos funcionalizado con poliamidas.

# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES



## **CAPITULO 1**

### **1.- ANTECEDENTES Y GENERALIDADES**

#### **1.1 MODIFICACIÓN REACTIVA.<sup>(3,4)</sup>**

En los últimos años, la generación de nuevos polímeros ha disminuido considerablemente, debido a que la tarea de los investigadores en esta área ya no se enfoca principalmente en la búsqueda de nuevos materiales, a partir de nuevos monómeros; ahora se enfrentan al reto de subsanar las deficiencias que limitan las aplicaciones de la gran diversidad de materiales plásticos existentes mediante la obtención de materiales compuestos -mezclas de polímeros- con cargas orgánicas o inorgánicas, -mezclas poliméricas- combinación de dos o más polímeros utilizados en la actualidad.

Como resultado de esta nueva tendencia se ha venido incrementando el uso de extrusoras mono y doble husillo, como reactores de flujo continuo para la modificación de polímeros, teniéndose así lo que se conoce como extrusión reactiva (REX).

##### **1.1.1 Extrusión Reactiva (REX).**

La modificación reactiva puede definirse como la introducción de ciertos cambios químicos, que provocan la aparición o mejoramiento de ciertas propiedades en el material modificado, tales como: incremento de la estabilidad térmica, mejores propiedades mecánicas, de adhesividad y ópticas, etc.

En la industria de los polímeros los cambios son tan rápidos, que hacen prácticamente imposible obtener información continua actualizada de todos los procesos que suceden en la síntesis, caracterización y procesamiento de ellos.

El proceso de extrusión quizá sea uno de los procesos más utilizados en la transformación de los polímeros. La extrusión se puede definir como el proceso en el cual el material es forzado a fluir de una manera continua a través de un dado, el cual le da la forma al producto final.

Sin duda uno de los equipos que se ha utilizado con mayor frecuencia es la extrusora (la figura se muestra en el apéndice 4), donde se obtiene una gran gama de productos tales como: mangueras, tubos, perfiles, películas laminadas, etc. La combinación tornillo-barril es el componente central de todo el equipo del proceso de extrusión. Esta se divide en tres zonas funcionales; la primera donde está la tolva de alimentación, es la zona de arrastre o transporte del sólido, una segunda zona de fundido y la tercera zona de bombeo que se comunica a un dado a presión y temperatura alta, en este caso la extrusora efectúa un trabajo de plastificación y hace las veces de una bomba. La energía calorífica proviene del barril caliente, el cual es equipado con una resistencia que suministra la energía por conducción al polímero y además mediante el trabajo mecánico de rotación del tornillo.

Una nueva aplicación de la extrusora es emplearlo como reactor, de ahí la definición que se dio al inicio de este párrafo, ya que permite efectuar una reacción química para modificar mezclas de polímeros inmiscibles, cambiar la estructura, síntesis de nuevos polímeros, etc.

La extrusión reactiva (REX) puede clasificarse como una especialidad de ingeniería que combina dos operaciones tradicionalmente separadas: (1) las reacciones químicas para la síntesis o modificación de macromoléculas poliméricas



y (2) el procesamiento del polímero para fabricar productos terminados. Gracias a esta combinación, la extrusión reactiva es considerada como un medio eficiente para polimerizar monómeros o modificar polímeros existentes en forma continua.

### **1.1.2 Características del Proceso REX.**

Una vez fundido el material, el proceso REX involucra la adición de agentes reactivos, un buen mezclado de los componentes y que se proporcione el tiempo suficiente para completar la reacción.

En un proceso de extrusión reactiva típico, los reactivos se alimentan a la extrusora a través de la tolva, aunque pueden existir puertos de inyección para reactivos líquidos o gaseosos en puntos específicos a lo largo del cañón de la extrusora. La mezcla reactiva se transporta a lo largo de la extrusora mientras la reacción se lleva hasta el grado de conversión deseado. En este punto se remueven los monómeros residuales y subproductos volátiles por devolatilización en la zona de venteo, y el polímero fundido se bombea a través del dado, se enfría y se peletiza.

### **1.1.3 Ventajas de la Extrusión Reactiva.**

Las ventajas asociadas a la extrusión reactiva de polímeros se pueden plantear en base a distintos criterios, tales como:

a) Mejoras en el control del proceso.-

Los problemas de transferencia de masa y calor, que usualmente se tienen en un reactor de polimerización debido al incremento de la viscosidad, pueden ser disminuidos en grado suficiente mediante el uso de extrusoras gracias a la capacidad de estos equipos para formar capas delgadas de polímero en su superficie en forma continua, lo que minimiza los gradientes de temperatura, además de proporcionar un mezclado más intenso.

Otro factor sobre el que se tiene un buen control con el uso de extrusoras es el tiempo de residencia en el sistema, el cual es substancialmente menor comparado con el que se requiere en un reactor por lotes para la misma reacción.

b) Factores económicos.-

La capacidad de las extrusoras para manejar materiales con altas viscosidades sin el empleo de disolventes resulta en una considerable reducción en los gastos de materias primas y en el equipo para recuperación de disolventes, además del hecho ya mencionado de que la extrusora cumple en un solo equipo las funciones de reactor y equipo de procesamiento.

#### 1.1.4 Tipos de Reacciones en Extrusión Reactiva.<sup>63</sup>

En una forma bastante completa todas las reacciones que se pueden efectuar en extrusión reactiva pueden ser clasificadas en seis grupos:

a) Polimerización por radicales libres, aniónica, catiónica y por condensación de monómeros u oligómeros, para obtener polímeros de alto peso molecular.

b) Modificación de la distribución de pesos moleculares de un polímero (usualmente poliolefinas) por degradación o entrecruzamiento controlados, mediante el empleo de iniciadores de radicales libres.

c) Funcionalización de plásticos ordinarios para obtener materiales que puedan ser utilizados para injercción.

d) Modificación de polímeros mediante injercción de un monómero o mezclas de monómeros en la cadena principal con el propósito de mejorar propiedades del polímero virgen. La injercción puede ser iniciada por radicales libres o por radicales ionizantes.

e) Copolimerización intercadenas de polímeros que contienen grupos funcionales reactivos susceptibles de reaccionar entre sí para dar lugar a enlaces químicos.

f) Reacciones de acoplamiento que involucran la reacción de un homopolímero con un agente polifuncional de acoplamiento o de condensación que incremente el peso molecular mediante reacciones de ramificación o acoplamiento de cadenas.

### **1.1.5 Aplicaciones de la Extrusión Reactiva.**

Como ya se ha mencionado, las posibles aplicaciones del proceso de extrusión reactiva son muy amplias, dada la gran variedad de reacciones que pueden efectuarse.

En la tabla 1-1 se mencionan algunos de los polímeros que se obtienen mediante extrusión reactiva, así como los reactivos que se emplean en cada caso y el tipo de reacción.

**Tabla 1-1 .- Aplicaciones Típicas de Extrusión Reactiva.<sup>63</sup>**

Reactivos	Tipo de Reacción	Producto
Poliol, diisocianato diamina aromática.	Poliadición	Poliuretano
Bis(hidroxi-butil)tereftalat o. Caprolactama	Policondensación	PET
Estireno y Acrilonitrilo prepolimerizado	Polimerización iónica Copolimerización radicales libres	Nylon 6 por SAN
Poliestireno y anhídrido maleico	Injerción	MAN-g-PS
1,3-dieno y compuestos vinil aromáticos	polimerización aniónica	Copolímero bloque
Desechos de poliuretano	Hidrólisis	Poliol y aminas

Otra de las aplicaciones del procesado reactivo es la obtención de agentes compatibilizantes para mezclas poliméricas y de redes interpenetradas. A continuación se detalla lo referente a mezclas poliméricas y su importancia.

## 1.2 IMPORTANCIA DE LAS MEZCLAS DE POLÍMEROS.

Los polímeros se pueden clasificar tomando en cuenta sus diversas propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, así como sus campos de aplicación. En la actualidad se ha pretendido dividir a los polímeros en dos grandes grupos, uno de consumo masivo en el que se incluye un corto número de plásticos con buenas propiedades y bajo precio - Polietileno, poliestireno Poli(cloruro de vinilo) Polipropileno y polibutadieno materiales que constituyen la familia de lo que se conoce como "commodity plastics" o plásticos de gran volumen (CP) y otro constituido por un numeroso grupo de productos de alto precio y bajo consumo

pero de importantes aplicaciones específicas en el campo de la construcción, componentes de máquinas, equipos de plantas químicas, etc., por lo que se les ha denominado plásticos o resinas de ingeniería "engineering plastics" (RI).

En los últimos años se ha desarrollado una gran cantidad de trabajo de investigación para obtener nuevos materiales poliméricos con propiedades específicas o combinaciones de propiedades para determinadas aplicaciones.

La necesidad de producir materiales más económicos y con mejores características y/o propiedades de uso, duración, apariencia y resistencia, plantea la necesidad del desarrollo de mezclas poliméricas.

La importancia de desarrollar mezclas de polímeros comerciales estriba en el criterio "tiempo y costo de desarrollo", se estima que para las mezclas poliméricas se puede contar con un lapso de 3 a 5 años entre el comienzo de los estudios y el lanzamiento al mercado del producto con un costo aproximado de 14 millones de dls., mientras que para la síntesis de nuevos polímeros se necesitan aproximadamente 8 años con un costo aproximado de 150 millones de dls. Las ventajas que presenta el mezclado con respecto a la síntesis de nuevos polímeros radica en que en el primer caso ya se dispone de las materias primas, métodos e instalaciones para su obtención<sup>5,6</sup>.

### **1.3 MEZCLAS POLIMÉRICAS.**

Las mezclas de polímeros se pueden obtener por diversos métodos como el mezclado mecánico, mezclado mecanoquímico (copolimerización por injerto o por bloque) mezclado químico (interpenetración de cadenas en redes de polímeros estructuralmente diferentes), mezclado en solución, etc.

El mezclado mecánico se lleva a cabo generalmente en una extrusora o en cualquier equipo de mezclado intensivo por presión o esfuerzos cortantes. La temperatura del proceso debe estar por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de cada uno de los constituyentes, en el caso de polímeros amorfos, o de la temperatura de fusión ( $T_m$ ) para mezclas de polímeros semicristalinos.

Los esfuerzos generados durante el procesado pueden dar lugar a la formación de radicales libres, mediante una reacción de degradación del polímero, si estos radicales libres reaccionan con el polímero presente se obtendrá un copolímero en injerto o en bloque, a este proceso se le denomina mezcla mecanoquímica.

La mezcla química está hecha por aleaciones "in situ" y entrecruzamiento de constituyentes poliméricos. Las tres modalidades principales de este tipo de mezcla son: redes interpenetradas (IPN's), redes semi-interpenetradas (SIN's) e interpenetrado en redes elastoméricas (IEN's).

Las mezclas que se obtienen por solución se preparan disolviendo los constituyentes en un disolvente común y la solución resultante se puede coagular y se puede usar un proceso de fundido para formar las perlas o "pellets" de la mezcla.<sup>7,8</sup>

#### 1.4 COMPATIBILIDAD EN MEZCLAS POLIMÉRICAS.

El término de mezclado se refiere a la íntima mezcla de dos o más polímeros. A nivel microscópico la mezcla polimérica puede ser homogénea o heterogénea, pero a nivel macroscópico no debe presentar ningún indicio de los componentes del sistema.<sup>9</sup>

Las propiedades físicas de las mezclas dependen, en gran manera, de su miscibilidad, composición y estructura. La miscibilidad total en mezclas es un caso raro, la mayoría presenta miscibilidad parcial o inmiscibilidad.

Para determinar el grado de miscibilidad de las mezclas se pueden emplear una gran variedad de técnicas experimentales como son: análisis por microscopía electrónica, calorimetría diferencial de barrido (DSC), resonancia magnética nuclear (RMN), la espectroscopia de IR. con transformadas de Fourier (FTIR), barrido con láser (en donde se mide el haz de luz vertical con respecto al rayo incidente), turbidimetría, determinación de las propiedades reológicas, análisis mecánico dinámico (DMA) etc.<sup>9</sup>

En la literatura se encuentran descritos los estudios de miscibilidad de mezclas del copolímero poliestireno-acrilonitrilo (SAN) con el copolímero poliestireno-anhídrido maleico (SMA)<sup>10 a 12</sup> y con el copolímero poliestireno-N-fenilmaleimida (SPMI)<sup>11</sup>. La miscibilidad de éstas mezclas fue analizada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR).

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utiliza con gran frecuencia para investigar la miscibilidad de mezclas polímero/polímero, polímero/copolímero y copolímero/copolímero; mediante la determinación de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), que es la temperatura a la cual un sistema polimérico cambia de sólido rígido y frágil a un material elástico y ahulado. Para sistemas ideales se puede predecir el valor de T<sub>g</sub> usando la ecuación simplificada de Gordon-Taylor.

$$T_{gm} = W_a T_{ga} + W_b T_{gb}$$

De donde,  $T_{g_m}$  es la temperatura de transición vítrea de la mezcla,  $T_{g_a}$  y  $T_{g_b}$  son las temperaturas de transición vítrea de los polímeros A y B respectivamente y  $W_a$  y  $W_b$  son las respectivas composiciones (fracción mol) de los polímeros A y B.

En mezclas que presentan una sola fase se registra solamente un valor de  $T_g$ , mientras que en mezclas que presentan dos fases se registran dos temperaturas de transición vítrea, correspondiendo cada una a los componentes de la mezcla respectivamente.

El uso de agentes compatibilizantes, se plantea como una solución al problema de inmiscibilidad en mezclas poliméricas. Estos compatibilizantes permiten la dispersión de una fase en la matriz continua, mejoran la estabilidad contra la separación de fases y, en general, mejoran las propiedades mecánicas de las mezclas inmiscibles.<sup>9</sup>

Los compatibilizadores se pueden agregar a la mezcla como un tercer componente o pueden formarse "in situ", los compatibilizadores modifican los componentes de tal manera que reacciona con la funcionalidad del otro componente durante el proceso, formando un copolímero de bloque o injerto.<sup>7</sup>

Triacca V.<sup>13</sup> analizó la compatibilización reactiva de mezclas de Nylon 6/ABS (copolímero polibutadieno-poliestireno-acrilonitrilo) y el copolímero de poliestireno-anhidrido maleico (SMA) como compatibilizante. Triacca propuso el empleo del copolímero SMA como agente compatibilizante debido a que presenta miscibilidad (en determinadas proporciones) con la fase de SAN que fue la matriz del sistema. Por otra parte el copolímero SMA tiene como grupo funcional reactivo al anhidrido maleico que es capaz de reaccionar con los grupos amino terminal del nylon 6 (Fig 1).



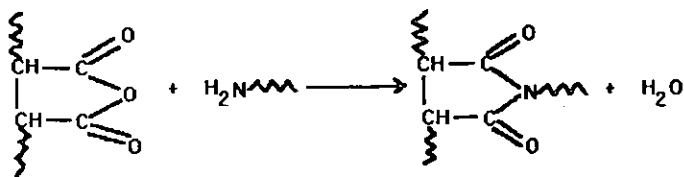


FIGURA 1.

El procesamiento reactivo actualmente se reconoce como una alternativa eficiente para llevar a cabo una amplia variedad de reacciones químicas y modificaciones de polímeros. Los parámetros previos que se deben considerar para el procesado de un material son: alta reactividad de los grupos funcionales, estabilidad a las condiciones de procesado, reacciones rápidas e irreversibles, baja exoterma de reacción y conocimiento de la cinética de la reacción de fundido para seleccionar las condiciones y geometría del procesador. Los polímeros comerciales primero deben modificarse químicamente, funcionalizarse, para que puedan ser "reactivos" durante el procesamiento; si la técnica se lleva a cabo en una extrusora se le denominará extrusión reactiva. Algunas ventajas asociadas a este método son: el aumento en la razón superficie/volumen (ya que el husillo de la extrusora logra cambios rápidos en las capas del material, lo que permite crear capas nuevas y finas incrementando la cinética de reacción), el grado de mezclado y la capacidad de transferencia de calor, así como la disminución de costos de producción.<sup>7 y 14</sup>

## 1.5 FUNCIONALIZACION DE POLÍMEROS

La modificación de polímeros se logra uniendo grupos funcionales a las macromoléculas, estos grupos reactivos confieren sus propiedades al polímero funcionalizado.

Los polímeros funcionalizados se pueden preparar por:

a) polimerización y copolimerización de monómeros reactivos, b) modificación química y c) una combinación entre a) y b).

En los métodos de polimerización y copolimerización se utilizan monómeros que contengan el grupo funcional deseado. La mayoría de éstos monómeros se sintetizan en el laboratorio.

La funcionalización química se utiliza cuando la molécula no se puede modificar por polimerización directa de los monómeros por ser inestables o no reactivos.<sup>15</sup>

La metodología de la síntesis orgánica puede aplicarse a las reacciones de los polímeros, debido a que poseen una reactividad semejante a la de sus respectivos monómeros. En el caso de poliestireno las opciones para iniciar una modificación química son realmente extensas debido a la naturaleza rica en electrones del anillo aromático, que lo hacen susceptible a una sustitución electrofílica aromática como la clorometilación o la sulfonación que son procesos muy utilizados en la industria.<sup>15 y 16</sup>

## 1.6 FUNCIONALIZACION DE POLIESTIRENO

Aunque muchos tipos de materiales, incluyendo tanto a los compuestos aromáticos, alifáticos, como los inorgánicos, han sido empleados como soporte de grupos funcionales, en síntesis orgánica el poliestireno es una matriz que se ha utilizado ampliamente, por lo que muchos de los trabajos recientes sobre modificación química de polímeros se han centrado en la introducción y modificación de diferentes funcionalidades en el poliestireno. El uso de otros polímeros se ha visto limitado por algunas razones como la falta de reactividad, la degradación de la cadena polimérica, o bien por dar propiedades físicas inadecuadas al producto terminado.

En principio, el poliestireno cuenta con los mayores requerimientos para un soporte sólido ya que presenta diversas ventajas sobre otras resinas como son<sup>15</sup>:

- Una funcionalización superficial a través del anillo aromático por sustitución electrofílica.

- Los polímeros de estireno son compatibles con la mayoría de los disolventes orgánicos, por lo que los grupos funcionales no presentan problemas con los reactivos y disolventes.

- Se tiene una estabilidad química en la cadena hidrocarbonada alifática lo cual crea una resistencia hacia los reactivos, por lo que las cadenas poliméricas no son susceptibles a degradarse en condiciones normales.

- Los polímeros de estireno son mecánicamente estables.

- El entrecruzamiento puede controlarse regulando la concentración de reactivos.

- El poliestireno se encuentra disponible comercialmente.

El poliestireno funcionalizado con diversos grados de entrecruzamiento se utiliza como resina de intercambio iónico, soporte en síntesis de fase sólida, reactivo en síntesis orgánica, soporte para cromatografía o catálisis y como agente acomplejante para hidrometalurgia principalmente.

A continuación se detallan algunas rutas para la obtención de poliestireno funcionalizado con grupos derivados del anhídrido acético y succínico.

#### **1.6.1 Síntesis de Acil-Poliestirenos (PSAC).<sup>24</sup>**

Para obtener PSAC se puede llevar a cabo una acilación de Friedel-Crafts utilizando cloruro de aluminio anhidro como catalizador y cloruro de acetilo o anhídrido acético como agente acilante; estos reactivos producen una cetona sobre el anillo aromático que puede ser sujeta a ataques nucleofílicos, permitiendo así la introducción de otros grupos funcionales como son los ácidos carboxílicos principalmente<sup>17</sup>.

La acilación usualmente se lleva a cabo en disulfuro de carbono o nitrobenzono; con el primero se han reportado productos vítreos parcialmente solubles<sup>18</sup>, en cambio con el nitrobenzono se han obtenido mejores resultados ya

que el complejo  $\text{AlCl}_3$ -nitrobenceno en una disolución de nitrobenceno es un catalizador efectivo<sup>19</sup>. Sin embargo cuando los polímeros se encuentran altamente entrecruzados se prefiere utilizar como disolvente disulfuro de carbono, ya que se obtiene un producto aparentemente más limpio y que requiere menos trabajo en los lavados que cuando se utiliza nitrobenceno.

Letsinger<sup>18</sup> sintetizó el PSAC partiendo de un copolímero en rosetas (popcorns) de estireno y divinilbenceno entrecruzado al 0.2%, utilizando cloruro de aluminio como catalizador, cloruro de acetilo como reactivo y nitrobenceno como disolvente. Por otro lado Blankburn<sup>20</sup> utilizó el mismo copolímero pero en forma de perlas cilíndricas. Ambos copolímeros mostraron la absorción correspondiente al carbonilo de la cetona en  $1680\text{ cm}^{-1}$  y  $1685\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Los autores no describieron el grado de funcionalidad pero, de acuerdo a reacciones posteriores, el acetil poliestireno sintetizado por Blankburn tiene 0.33 mmequivalentes por gramo de polímero.

Labana<sup>17</sup> describe un procedimiento propuesto por Fréchet, útil para la acetilación de poliestireno entrecruzado que involucra la reacción de una resina litiada con un exceso de cloruro de acetilo. Se obtuvieron mejores resultados agregando al cloruro de ácido una resina suspendida en THF. No se describieron los análisis del producto obtenido.

En cuanto al mecanismo de la reacción de acetilación<sup>21</sup>, se propone la formación de un complejo, al hacer reaccionar el cloruro de acetilo o el anhídrido acético con el cloruro de aluminio anhidro, el cual al desprender el anión correspondiente, genera el ion acilonio que se estabiliza por resonancia.

Como este catión es un electrófilo potente se da una sustitución electrofílica aromática al reaccionar con los electrones del anillo aromático, el producto que se origina es un complejo del acetil estireno con el cloruro de aluminio, al cual se le

agrega agua al final de la reacción, para hidrolizar el complejo, obteniéndose el acetil estireno libre y las sales de aluminio hidratadas (figura 1-2).

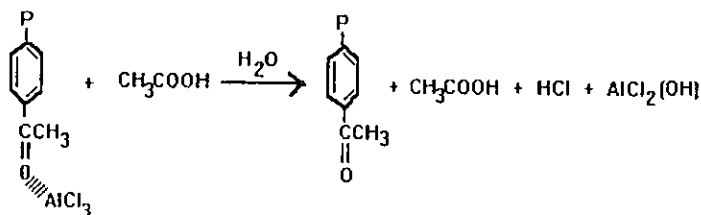
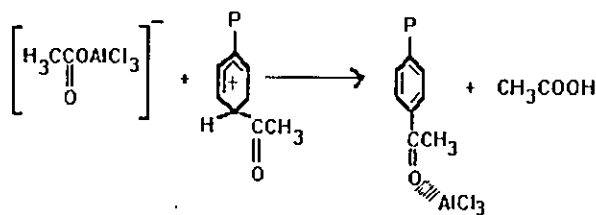
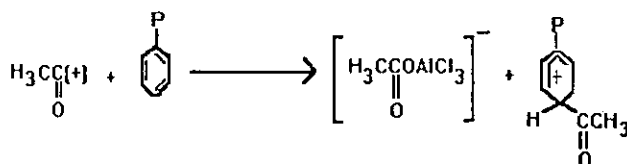
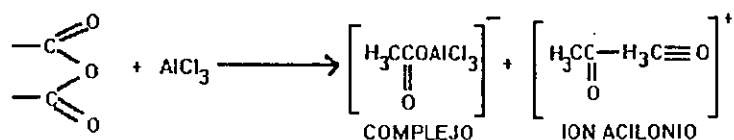


FIGURA 1-2

### 1.6.2 Síntesis de Carboxi-Poliestirenos (PSCA).

Para la obtención de estos materiales existen siete rutas a saber:

Fyles y Leznoff<sup>22</sup> hicieron una litación directa de poliestireno entrecruzado con un complejo de n-BuLi y N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, seguida de una carboxilación con dióxido de carbono. El proceso requirió un tiempo de reacción de 2 días a 60 °C, obteniéndose un producto insoluble con una funcionalidad de 2%. La posición de la sustitución en la reacción es incierta, pero se sugiere una mezcla de 2 a 1 de meta/para sin litación en la cadena.

Una modificación a esta técnica fue descrita por Nemes<sup>23</sup>, quien utilizó una mezcla 1:1 de BuLi-ter-BuOK en ciclohexano/hexanos para la litación e hizo reaccionar el anión con dióxido de carbono para obtener el ácido carboxílico. Nemes obtuvo una funcionalidad de 6.38-6.57 mmol de ácido/g de polímero. El producto obtenido fue totalmente soluble, pero como la reacción de carboxilación es heterogénea, resulta difícil obtener un producto uniforme a bajos grados de carboxilación.

La segunda ruta la realizó Letsinger, por medio de la hidrólisis de una resina carboxamida obtenida mediante una reacción de Friedel y Crafts entre el cloruro de difenilcarbamilo y poliestireno entrecruzado utilizando nitrobenzono como disolvente. El producto obtenido tuvo una funcionalidad de 0.33 meq de ácido/g de polímero y contenía una cantidad considerable de impurezas debido al polímero carboxamido que no reaccionó.

La tercera técnica también la propuso Letsinger<sup>18</sup> y fue corroborada por Blankburn<sup>20</sup>. Este método parte de un PSAC (obtenido por medio de una reacción de Friedel y Crafts), que se oxida con una solución de hipobromito de potasio, la cual se prepara a partir de bromo en exceso e hidróxido de potasio en una solución de dioxano, la que al agregarse al poliestireno forma un ión carboxilato y un haloformo (fig 1-3). El polímero preparado por este método mostró 0.74 meq de ácido/g de polímero, además de que fue uniforme y totalmente soluble, sin embargo se tiene la dificultad de que si el material es de bajo peso molecular se

presentan reacciones de acoplamiento. Blankburn siguió la misma técnica pero utilizó como materia prima un poliestireno entrecruzado en forma de perla cilíndrica con mallas de 200-400 micrómetros y obtuvo un polímero de características similares al descrito por Letsinger pero con una funcionalidad ácida de 2.75 meq de ácido/g de polímero.

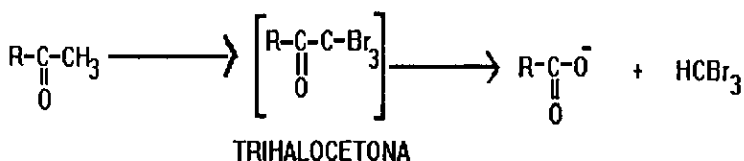


FIGURA 1-3

Ramírez<sup>24</sup> desarrolló una modificación a la técnica anterior utilizando un PSAC lineal al 90 % como materia prima (obtenida por una reacción de Friedel y Crafts en disulfuro de carbono) y oxidándola con hipoclorito de sodio al 400% en exceso, obteniendo una funcionalidad de 2.35 meq de ácido/g de polímero. El producto obtenido fue uniforme, totalmente soluble y de coloración blanca.

Niwa y Hayashi<sup>25</sup> desarrollaron el cuarto método de obtención del PSAC, mediante una polimerización por radicales libres utilizando poliestireno como materia prima, ácido mercaptoacético como agente de transferencia y ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléico) como iniciador. La funcionalidad del polímero carboxilado fue uniforme, pero no se describe el grado de funcionalización, ya que lo utilizaron como intermediarios para producir un poliestireno monobromado.

La siguiente técnica la realizaron Brockman y Eisenberg<sup>26</sup>; quienes partieron de un copolímero de estireno con 14 % mol de p-bromo estireno, el cual se hizo reaccionar con n-BuLi en una disolución de benceno/éter seguida de una



carboxilación en fase dispersa en benceno con dióxido de carbono, posteriormente se agregó ácido clorhídrico para formar el ácido correspondiente. Esta técnica tiene la ventaja de que la posición del grupo funcional es siempre en para. La preparación del copolímero tarda 35 horas de reacción, la posterior oxidación tarda 7 hr. y se requieren condiciones drásticas de reacción (-40 °C).

O'Brien<sup>27</sup>, desarrolló la sexta técnica, partió de p-bromo poliestireno funcionalizado al 31% haciéndolo reaccionar con un agente altamente reactivo de calcio, la mezcla resultante se agitó por espacio de 36 hr. a temperatura ambiente, posteriormente hizo pasar una corriente de dióxido de carbono gaseoso a la mezcla a -45 °C durante 2 hr. a 0 °C por 1 hr. y a temperatura ambiente por 1 hr. El producto mostró las bandas correspondientes al grupo carbonilo y reveló una funcionalidad.ácida de 21.11%.

La última técnica la desarrollaron Tomita y Register<sup>28</sup>, quienes desarrollaron una copolimerización directa de estireno con ácido 4-vinilbenzoico en THF como disolvente. La funcionalidad máxima obtenida fué de 7.4%, el producto fué uniforme y totalmente soluble.

### 1.6.3 Síntesis de Succinil-Poliestirenos (PSSU).

Ramírez sintetizó el PSSU a partir de un poliestirano lineal de  $M_n = 80,000$  con un equivalente de anhídrido succínico a través de una reacción de acilación de Friedel y Crafts, utilizando como catalizador 2.1 equivalentes de cloruro de aluminio anhidro y disulfuro de carbono como disolvente (figura 1-4). El tiempo de reacción fué de 2 hr. y obtuvo un producto con 32 % de funcionalidad que mostró las bandas de  $3430\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al hidroxilo del ácido,  $1732\text{ cm}^{-1}$  que es la banda del carbonilo del ácido y  $1682\text{ cm}^{-1}$  la cual representa el carbonilo de la cetona.

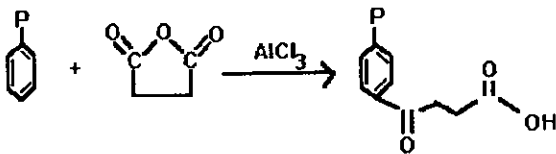


FIGURA 1-4

El mecanismo propuesto para esta reacción es el siguiente (figura 1-5):

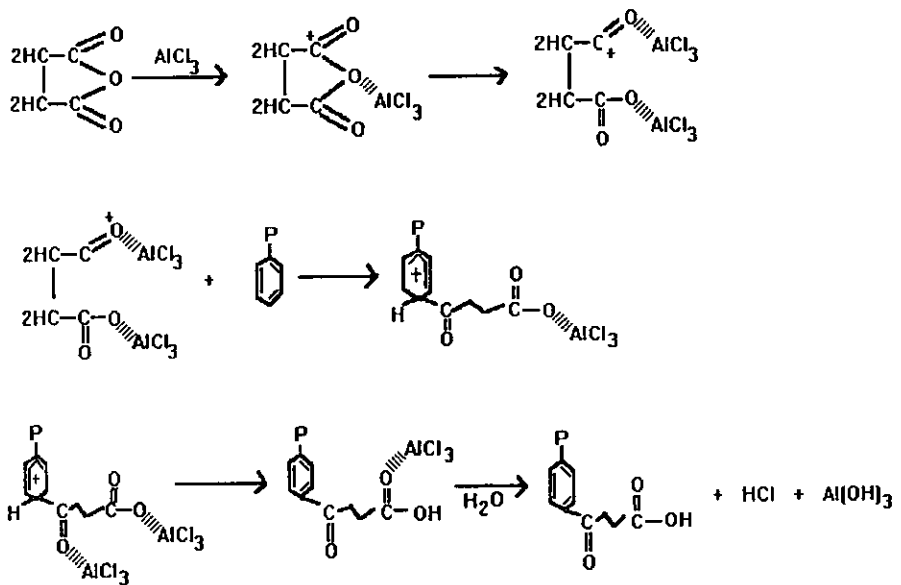


FIGURA 1-5

## 1.7 TRABAJOS ANTERIORES.

J.J. Crevecoeur y H. J. Mencer<sup>34</sup> encontraron que es posible incrementar la resistencia al impacto de mezclas de poliestireno (PS) y Etileno-propileno-dieno hule (EPDM), añadiendo PS/Etileno-propileno (SEP) como compatibilizante y un peróxido orgánico durante la extrusión reactiva. El incremento de esta resistencia se debe al aumento de la adhesión entre la fase dispersa EPDM y la matriz PS, como una consecuencia de los radicales injertados o por las reacciones de entrecruzamiento entre el compatibilizante y la parte dispersa EPDM. La morfología de la mezcla muestra la dependencia que existe con el tipo y la cantidad del peróxido utilizado, así como también el tiempo de residencia del peróxido en la extrusora.

Van Gisbergen reportó un incremento en la resistencia al impacto Izod, al irradiar con electrones en moldes de inyección, mezclas de PS y EPDM, utilizando como compatibilizante un copolímero dibloque de PS/PB. Este incremento en las propiedades de impacto se debe a las reacciones de injerto entre el compatibilizante y el EPDM, ya que se incrementó la adhesión entre la fase dispersa y la matriz.

En el mismo artículo se dan a conocer los resultados obtenidos con varios peróxidos, en lugar de irradiación electrónica, dichos peróxidos se añadieron durante el proceso de extrusión de las mezclas PS/EPDM.

Algunas diferencias importantes encontradas entre el uso de peróxidos, en comparación con la irradiación, es que el primer caso aumenta la adhesión entre la fase dispersa y la matriz, y la principal diferencia es que durante la extrusión los peróxidos pueden iniciar una reacción de entrecruzamiento in situ, mientras que la técnica de la irradiación requiere de una nueva irradiación para alcanzar el mismo resultado. Otra diferencia importante es que los peróxidos inducen a que la

reacción se lleve a cabo bajo condiciones de procesamiento convencionales, y la irradiación necesita condiciones muy especiales.

D. Gilmore<sup>35</sup> afirmó, que durante los años de 1980 la industria química y en particular la de los plásticos, presentó un rápido aumento en el desarrollo y la introducción de mezclas y aleaciones poliméricas. Esto asociado con la demanda en el mercado de los termoplásticos que buscan obtener un perfeccionamiento y un mejor balance entre costo/funcionamiento y ante la necesidad de responder con rapidez a las oportunidades del mercado en nuevas aplicaciones.

En los 90's el empuje para el desarrollo tecnológico de nuevas aleaciones y mezclas se ha incrementado, entre ellos el uso de copolímeros en bloque estirénicos (SBC), los cuales son aditivos que permiten mejorar el procesamiento y las propiedades de mezclas multipoliméricas de termoplásticos diferentes, debido a la habilidad del SBC de ser tan selectivo como compatibilizante. Los SBCs comerciales consisten de bloques discretos de poliestireno y un elastómero; típicamente polibutadieno, poliisopreno, poli(etileno-co-butileno) o poli(etileno-co-propileno).

André H. Hogt<sup>36</sup> encontró que la modificación de polímeros olefinicos con anhídrido maleico (MA), es generalmente necesaria para mejorar la adhesión a metales, fibras de vidrio, u otros polímeros como el nylon. La modificación se lleva a cabo en solución o en el polímero fundido mediante una reacción de injercción de radicales, usando un peróxido como catalizador. La reacción de injercción de MA está frecuentemente acompañada por reacciones de entrecruzamiento o degradación del polímero.

En este artículo, el polietileno (LDPE), el etileno-propileno-dieno-terpolímero (EPDM) y el polipropileno (PP) fueron modificados en fundido con MA. Para la modificación del LDPE se usaron diferentes peróxidos. Diferentes tipos de EPDM fueron modificados con MA mediante una reacción térmica y un peróxido como catalizador. El efecto del MA y la concentración de peróxido sobre la injercción de MA en el PP fue investigado.

La cantidad de anhídrido injertado fue determinada por espectroscopia IR y por titulación, la eficiencia de injercción de MA sobre las diferentes poliolefinas se encontró mediante la relación de peróxido/MA.

Byung Kyu y Sang Jin Park<sup>37</sup> propusieron que el poli(estireno-co-anhídrido maleico) (SMA), es un polímero polar, que tiene buena compatibilidad con un gran número de otros materiales y ha llegado a ser la base para diferentes mezclas comerciales, por ejemplo: SMA con policarbonato (PC) y terpolímeros SMA con acrílonitrilo-butadieno-estireno que es el terpolímero (ABS). Las mezclas con SMA generalmente tienen la ventaja de mejorar la temperatura de transición vítrea (Tg), con un incremento del % en el contenido de MA en el SMA. La Tg del SMA se incrementa aproximadamente 2°C.

Las mezclas de SMA con poli(estireno-co-acrílonitrilo) (SAN) han sido estudiadas por varios investigadores, recientemente el SMA fue utilizado exitosamente como compatibilizante en mezclas nylon/SAN, donde el SMA reduce el tamaño de la fase dispersa en forma significativa.

En este artículo se consideraron mezclas en fundido de nylon con SMA y se observaron propiedades térmicas, viscoelásticas, así como también propiedades mecánicas.

O. Laguna<sup>38 y 39</sup> presenta los resultados obtenidos en el análisis mediante espectroscopia infrarroja, de películas de polipropileno funcionalizados en fundido con anhídrido maleico, comparándolos con mezclas físicas y con el homopolímero puro. Se ha estudiado la morfología de los distintos sistemas y los resultados de la misma concuerdan con las conclusiones del análisis por IR.

En los sistemas poliméricos compuestos, las interfases se forman básicamente por dos razones: la primera, porque las superficies entre componentes suelen ser mutuamente insolubles y constituyen fases químicamente distintas que se encuentran en equilibrio una respecto a la otra; y la segunda de las razones, porque entre ambas pueden existir componentes miscibles que aún no han alcanzado el equilibrio por una pobre dispersión o por las elevadas viscosidades que caracterizan a estos sistemas.

Won Ho Jo y Hong G.<sup>40</sup> reportan que las propiedades morfológicas, reológicas y mecánicas de mezclas de poliamida 6 (PA6)/Poli(estireno -co- Acido acrílico) (SAA) deberían ser estudiadas en función del ácido acrílico (AA) contenido en el SAA. encontrando que el AA tiene un efecto pronunciado sobre la morfología de la mezcla. El tamaño de la fase dispersa se redujo significativamente al incrementarse el contenido AA en el SAA. Una reducción en el tamaño de partícula de la fase dispersa dio una mejora en la resistencia a la de tensión de la mezcla.

Se elaboró una mezcla de PA6/PS, la cual mostró la morfología típica de una mezcla incompatible, por lo que se notó claramente que la introducción de unidades AA en el PS es muy efectiva para controlar la morfología de mezclas PA6/PS.

Zhen-Guo y Bern L.<sup>41</sup> en su artículo presentan una nueva simulación de condiciones de procesamiento de la polimerización aniónica del nylon 6, donde los parámetros que se observaron fueron conversión, peso molecular, temperatura, tiempo de residencia y tiempo de reacción.

El experimento se llevó a cabo en un reómetro, y como las condiciones son muy similares a aquellas dadas en la polimerización del nylon 6 en una extrusora de doble husillo, los resultados obtenidos se pudieron referir como propios de la mencionado extrusora.

La polimerización aniónica del nylon 6 es muy rápida, generalmente la polimerización se completa en uno o dos minutos. Un excesivo tiempo de polimerización puede causar una intensa degradación térmica que resultaría en una severa reducción del peso molecular, de manera que un estricto control del tiempo de residencia es crucial.

La relación de conversión del monómero caprolactama se incrementa cuando se aumenta la velocidad de rotación y decrece cuando se incrementa la temperatura inicial de polimerización dentro de un rango de velocidad definida.

El peso molecular del producto final disminuye cuando se incrementa la velocidad de rotación y decrece con un incremento en la temperatura, dado un mismo tiempo de polimerización.

K. J. Ganzeveld y L. Janssen<sup>42</sup> realizaron un estudio de la injercción de anhídrido maleico sobre HDPE en una extrusora de doble husillo. En este trabajo se trata de entender la influencia de los parámetros de extrusión sobre los procesos de injercción. El esfuerzo de la investigación se encamina en descubrir los mecanismos de reacción que se llevan a cabo en la extrusora. Para tal efecto se

estudió la reacción de injerencia de MA sobre HDPE, resultando en una combinación de reacciones muy complejas de multicomponentes.

Durante la investigación se descubrieron efectos sorprendentes, la conversión de la reacción de injerencia llevada a cabo es limitada por varios factores: tiempo de residencia, concentración de iniciador, y los mecanismos de reacción complicados, de lo cual se puede concluir:

- 1.- La injerencia de anhídrido maleico sobre el PE, es una reacción muy compleja que dificulta la predicción de la reacción en la extrusora.
- 2.- El mezclado es muy importante en la reacción de injerencia y ésta se ve afectada por la difusión.
- 3.- El incremento de la concentración del iniciador juega un papel importante.
- 4.- Utilizar bajas concentraciones de MA, favorece la reacción de injerencia, de lo contrario la injerencia disminuye.
- 5.- Si se cambia la velocidad del husillo nos conduce a un mínimo en la conversión de la reacción, causada por una competencia entre los efectos de mezclado y tiempo de residencia.
- 6.- Al subir la temperatura del barril , se eleva la conversión, debido a un incremento en la actividad y descomposición del iniciador y a que disminuye el problema por difusión, este incremento en la temperatura está sujeto al rango en que funciona el iniciador.
- 7.- Un incremento en el número de cámaras, sube la conversión.



Won Ho Jo y Dong Park<sup>43</sup> en su artículo muestran el efecto de un polímero funcionalizado, en una mezcla de poliamida 6, como agente compatibilizante. Tanto la poliamida 6 como el PS son polímeros que poseen propiedades únicas, una mezcla de ambos ofrece un amplio potencial comercial. Pero el problema de esta mezcla radica en la inmiscibilidad del PS y la PA6. Las mezclas de polímeros inmiscibles se caracterizan por presentar dos fases, lo que trae como consecuencia pobres propiedades mecánicas, para solucionar el problema se adicionan agentes compatibilizantes, polímeros funcionalizados capaces de aumentar interacciones específicas y/o reaccionar químicamente, una de las reacciones más conocidas es la injercción de MA al PS, en presencia de un iniciador por radicales libres la cual se ha mencionado en párrafos anteriores.

Inca Par y J. Barlow<sup>44</sup> observaron el efecto de distintos poliestirenos funcionalizados con distintos anhídridos sobre la miscibilidad de la mezcla nylon6 / PS. Como se sabe, dicha mezcla polimérica es inmisible, se forman dos fases y lo que se pretende es reducir o desaparecer una de estas, ahora, dado los grupos funcionales de la poliamida, estos pueden reaccionar en la interfase con los PS-funcionalizados, favoreciendo a la miscibilidad de la mezcla reduciendo la fase dispersa.

A las mezclas nylon 6/PS se les adicionò varios PS-funcionalizados con anhídridos y se observó el efecto en la compatibilización. La morfología de las mezclas fue examinada usando la técnica de microscopía electrónica de barrido. El tamaño de partícula de la fase dispersa para la incompatibilidad de la mezcla 80/20 nylon/PS es alrededor de 3.2 micrómetros, mientras que para que sea compatible el tamaño de la partícula debe decrecer en dos órdenes de magnitud.

El efecto de la adición de PS funcionalizado recae en el anhídrido usado repercutiendo directamente en el peso molecular, de modo que un PS

funcionalizado con un tipo de anhídrido que permita un alto peso molecular tendrá numerosos grupos funcionales por cadena; de manera que el efecto del peso molecular sobre la reducción del tamaño de partícula, dependerá de la cantidad de aditivo o las moles de anhídrido incorporadas.

Se encontró que un copolímero de estireno anhídrido maleico, incrementa la adhesión entre la fases de nylon/PS causada por una reacción in situ.

El copolímero de alto peso molecular de estireno/MA, es el más efectivo para reducir el tamaño de partícula por masa de aditivo.

N. Gaylord<sup>45</sup> asegura que la presencia de agentes compatibilizantes permite la miscibilidad en la mezcla de polímeros incompatibles, dando lugar a una mezcla de polímeros o polimezcla con propiedades únicas, generalmente distintas a los polímeros que le dieron origen. Los copolímeros en bloque o injertados poseen segmentos con estructuras o parámetros de solubilidad similares a los polímeros que posteriormente se van a mezclar, son efectivos como agentes compatibilizantes. Estos se pueden formar primero y adicionar a la mezcla de polímeros, dando lugar a la compatibilización o ser generados in situ por reacción entre grupos funcionales co-reactivos sobre los polímeros, formando enlaces covalentes, iónicos y puentes de hidrógeno. Los agentes compatibilizantes actúan como surfactantes poliméricos, promoviendo la adhesión interfacial entre la fase dispersa y la matriz de la mezcla o polimerizarla o entre los laminados en un extrusora.

Feng-Chin y Yih-Chyun<sup>46</sup> trataron de demostrar que mezclas de polímeros con buenos compatibilizantes in situ no dan garantía de mejorar la resistencia mecánica de dichas mezclas. Para tal efecto se usan copolímeros SMA Y SG(gliceril metacrilato) como compatibilizantes de la mezcla PS/N6,6, esta mezcla

es inmiscible e incompatible con pobre adhesión interfacial y grandes fases dominantes. Estos copolímeros reaccionan con el N 6,6 para formar copolímeros como efectivos compatibilizantes que incrementen la adhesión de las fases.

Los compatibilizadores no residen exclusivamente en la interfase, sino que se disuelven en ambos componentes, de modo que cambian la fuerza de adhesión de dichos componentes. El modelo propuesto explica que una mezcla de polímeros con buena adhesión interfacial y fina fase dispersa muestra un decremento en la fuerza de dicha mezcla.

Finalmente J. R. Campbell<sup>47</sup> nos habla un poco sobre la funcionalización de polímeros vía extrusión reactiva, a través de la cual se pueden preparar copolímeros útiles en la compatibilización de mezclas poliméricas. El caso que nos ocupa consiste en funcionalizar o injertar anhídrido maleico y maleimida en poli(óxido de fenilo), con el objeto de formar mezclas con la poliamida, de modo que se obtienen buenos copolímeros injertados y en dibloque, suficientes para preparar materiales altamente dúctiles. Las propiedades de estas mezclas dependen de la cantidad de copolímeros formados durante la extrusión.

## **1.8 CARACTERIZACION DE POLÍMEROS.**

El motivo principal para la determinación de la estructura de los polímeros, es la de relacionarla con su funcionamiento en uso, y con sus propiedades. Si se caracteriza completamente un polímero y sus propiedades son conocidas, es posible optimizar y controlar la polimerización para obtener mejores propiedades a partir del sistema químico<sup>29</sup>.

Las principales herramientas para la caracterización de polímeros se pueden dividir en: Espectroscópicas, Físicas -propiedades térmicas y mecánicas- y

fisicoquímicas. Debido a la naturaleza de los materiales y a los objetivos planteados, se presenta un resumen general de las siguientes técnicas de análisis: Espectroscopia de Infrarrojo, viscosimetría, propiedades mecánicas y Calorimetría Diferencial de Barrido.

### 1.8.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).

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

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

La espectroscopia al IR permite medir los niveles de energía vibracional de las moléculas. Los parámetros de bandas característicos medidos en espectroscopia IR son: frecuencia (energía), intensidad (carácter polar), forma de la banda y la polarización de varios modos, esto es, la dirección de transición-momento del sistema molecular. Dado que los niveles de energía vibracional son

diferentes para cada molécula (y sus isómeros), el espectro IR se puede considerar como la huella digital de la molécula. Debido a que estos espectros registran la información más específica concerniente a la molécula, se tiene la siguiente definición:

El espectro de absorción IR de un compuesto es probablemente su principal propiedad física, excepto para isómeros ópticos, ya que dos compuestos con diferentes estructuras tendrán diferente espectro IR. En algunos casos, como en los polímeros que solo difieren ligeramente en el peso molecular, la diferencia puede ser virtualmente indistinguible.. En muchas ocasiones el espectro IR es la mejor y única manera de poder distinguir entre moléculas<sup>30</sup> a partir de patrones de absorción.

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

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

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

La escala de número de onda es directamente proporcional a la energía y frecuencia vibracional de la unidad absorbida. Los números de onda característicos de algunos grupos funcionales se presentan en la tabla 1-2<sup>31</sup>.

TABLA 1-2. Posiciones de las bandas infrarrojas características de algunos grupos funcionales en cadenas poliméricas.<sup>53</sup>

GRUPO	INTERVALO DE FRECUENCIA $\text{cm}^{-1}$
<b>Vibraciones por estiramiento C-H</b>	
=C-H	3280-3340
=C-H	3000-3100
C-CH <sub>3</sub>	2872, 2962 (+/- 10)
O-CH <sub>3</sub>	2815-2832
N-CH <sub>3</sub> (aromático)	2810-2820
N-CH <sub>3</sub> (alifático)	2780-805
CH <sub>2</sub>	2853, 2926 (+/- 10)
CH	2880-2900
<b>Vibraciones por estiramiento C=O</b>	
No conjugado	1700-1900
Conjugado	1590-1750
Amidas	1650
<b>Vibraciones Flexionantes C-H</b>	
CH <sub>2</sub>	1405-1465
CH <sub>3</sub>	1355-1395, 1430-1470

### **1.8.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

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

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

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

Este método de prueba se aplica para la determinación de temperaturas de transición, calores específicos y de transición o de reacción para todos los materiales no volátiles. El intervalo de temperatura cubierto es de -100 a 600 °C, pero mediciones por debajo de la temperatura ambiente requieren de accesorios de enfriamiento.

### 1.8.3 Viscosimetría

Las pruebas de viscosidad se realizan en viscosímetros capilares del tipo de Ostwald o de Ubbelohde sumergidos en baños a temperatura perfectamente controlada.(ésta técnica se describe con todo detalle en el apéndice 1).

### 1.8.4 Propiedades mecánicas.

Estas propiedades indican la resistencia que tienen los materiales cuando son sometidos a la acción de una o varias fuerzas. Se determinan mediante una máquina universal de tracción. Se utilizan probetas inyectadas del material correspondiente, con determinadas dimensiones(norma ASTM D638), los extremos se sujetan por medio de dos mordazas. Una de las mordazas se mantiene en su posición original, mientras que la otra (extremo inferior) se desplaza hacia abajo, sometiendo a la probeta a fuerzas de tensión. Durante la trayectoria vertical de la mordaza inferior, el instrumento traza automáticamente una curva Esfuerzo-Deformación. El esfuerzo aplicado puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Esfuerzo} = \frac{\text{Carga}}{\text{Area de Sección Transversal}} = \frac{\text{lb}}{\text{pulg.}^2}$$

Y la deformación que sufre el material se obtiene mediante:

$$\% \text{ de Deformación} = \frac{L_{\text{final}} - L_{\text{inicial}}}{L_{\text{inicial}}} * 100$$



Las curvas esfuerzo- deformación son características de cada material. Se pueden distinguir 5 tipos de curvas (ver figura 1-6).

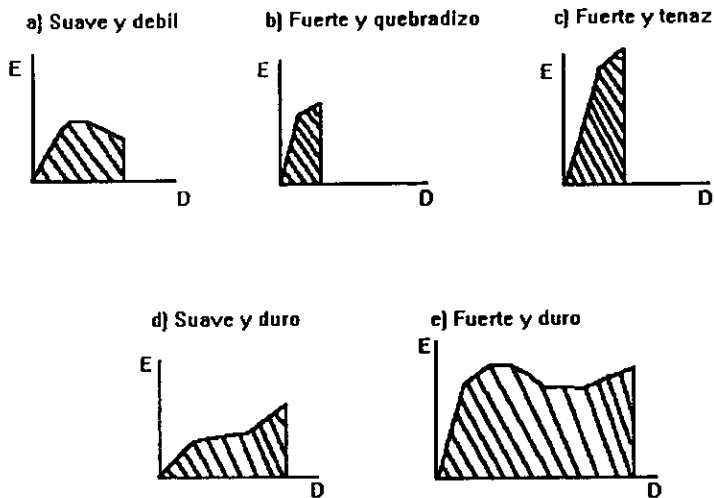


FIGURA 1-6 Curvas de Esfuerzo-Deformación para varios plásticos

#### A) Resistencia a la tensión

Esta prueba indica las condiciones a las cuales un material plástico se deformará definitivamente ó se romperá al aplicarle una fuerza de tracción.

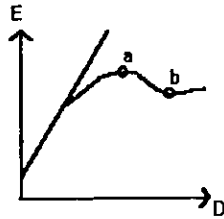


FIGURA 1-7 Puntos de inflexión en curva Esfuerzo-Deformación

De la curva (fig. 1-7) se pueden obtener la resistencia en el punto de cedencia (a), y la resistencia en el punto de ruptura (b), así mismo el módulo a deformaciones pequeñas, el cual se expresa por la relación:

$$\sigma = E \epsilon$$

El límite elástico o punto de cedencia es aquel en el cual existe una deformación permanente. Es la carga máxima que soporta el material. Se obtiene de la relación:

$$\text{Tensión Cede} = \frac{\text{Carga Máxima al pico}}{\text{Area de sección transversal}} = \frac{\text{lb, Kg}}{\text{in}^2, \text{cm}^2}$$

El punto de ruptura es aquel en el cual el material se rompe. Generalmente se presenta a menor esfuerzo que el punto de cedencia, excepto cuando el

material se recupera. Este fenómeno se debe a una mayor orientación de las moléculas del material en este punto.

$$\text{Tensión Ruptura} = \frac{\text{Carga que causa la falla}}{\text{Area de sección transversal}}$$

## B) Elongación

La elongación va de la mano con la resistencia a la tensión y se determina en el mismo espécimen y al mismo tiempo. En la curva antes mencionada se nota que la elongación se incrementa linealmente con la carga hasta que su inclinación cambia dramáticamente. En este punto ocurre una deformación permanente, y se le conoce como elongación a la cedencia.

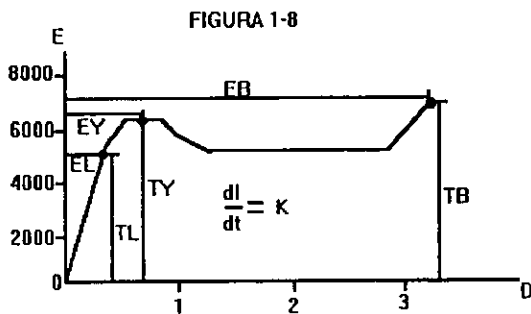
Si se continúa aplicando una carga, el material plástico sigue alargándose hasta que se rompe. La elongación a la cual esto ocurre se le llama elongación a la falla, dicha elongación proporciona un indicio de cuanto puede alargarse un material después de pasar la elongación a la cedencia.

## C) Módulo de elasticidad.

El módulo de elasticidad o módulo de Young es una propiedad utilizada para definir la dureza o rigidez de un material. Es referido de la curva esfuerzo-deformación, el módulo corresponde a la pendiente de la curva, y la cual está delimitada por el punto de cedencia. Se calcula:

$$\text{Módulo} = \frac{\text{Esfuerzo}}{\text{Deformación}} = \text{psi}$$

e indica la cantidad de deformación que ocurre cuando se aplica una carga determinada a un material.



CURVA ESQUEMÁTICA ESFUERZO-DEFORMACION.

- TY = Tensión en el punto de cedencia.
- EY = Elongación en el punto de cedencia.
- TB = Tensión en el punto de ruptura.
- EB = Elongación en el punto de ruptura.
- K = Módulo de tensión.

FIGURA 1-8

### 1.9 DISEÑO DE EXPERIMENTOS TAGUCHI.<sup>64</sup>

Se pueden dar muchas razones cuando se explica el éxito de la industria japonesa. Estas explicaciones incluyen manejo de métodos, control de proceso estadístico, diferencias culturales, por nombrar solo algunas. Esta lista no estaría

completa si no se incluye el papel tan importante que tiene el diseño de experimentos Taguchi. El doctor Genichi Taguchi es probablemente la persona más importante que ha aportado un diseño estadístico en los últimos 30 años, a pesar de que otrora G.E.P. Box lo propuso.

Lo importante en el método Taguchi es la filosofía de mejorar la calidad sin recurrir a materiales costosos, esta filosofía nació en la post-guerra de Japón por los altos precios en aquel tiempo.

El diseño consiste en seleccionar las variables que tienen una influencia directa en el proceso, una vez seleccionadas las variables se establecen dos niveles de condiciones.

A continuación se presenta un diseño de experimentos obtenido de acuerdo al método Taguchi (tabla 1-3), una vez seleccionadas previamente las variables, se escoge cualquiera de las columnas de la tabla de acuerdo al número de variables que se van a manejar, en este caso se tienen cuatro variables con tres interacciones, si se llevara a cabo el diseño de experimentos completo se tendrían  $L_2^4 = 32$  experimentos, pero de acuerdo al método Taguchi con ocho experimentos ortogonales ser suficiente para discriminar el efecto de las variables sobre el proceso.

Diseño Taguchi L8.

Ej.	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	+	+	+	+	+
3	-	+	+	-	-	+	+	+
4	-	+	+	+	+	-	-	-
5	+	-	+	-	+	-	+	+
6	+	-	+	+	-	+	-	-
7	+	+	-	-	+	+	-	-
8	+	+	-	+	-	-	+	+

TABLA 1-3

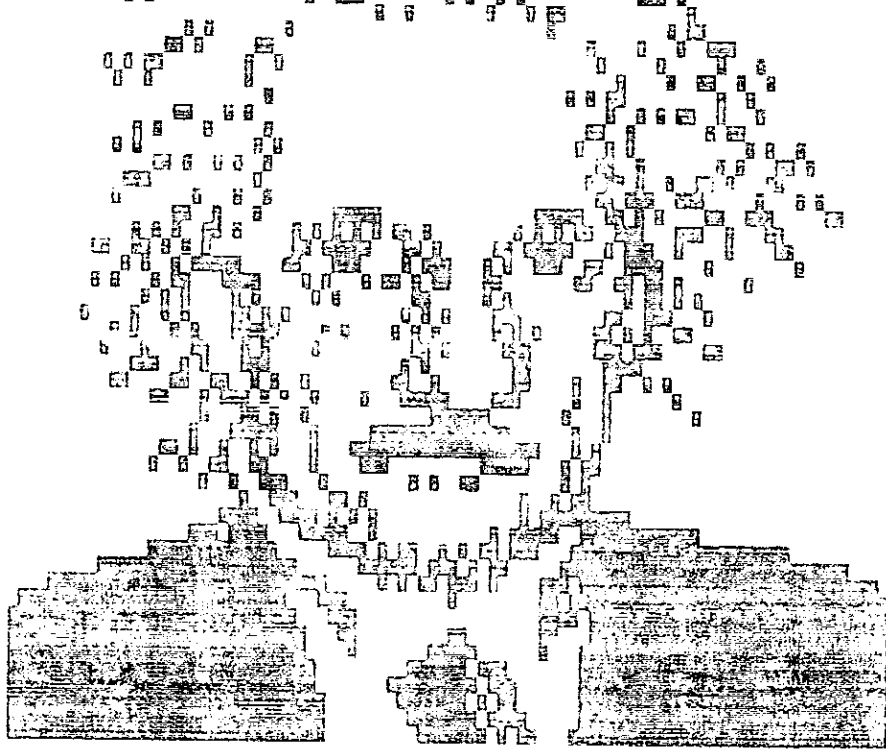
Digamos que son cuatro variables, de tal manera que se escogerán cuatro columnas, el signo (-) representa el nivel bajo, mientras que el signo (+) el nivel alto. Considérese que una de las variables es la temperatura y que el nivel bajo será de 120 °C, y que el nivel alto será de 130 °C. De acuerdo a la columna que se escoja el signo (-) será sustituido por 120 °C, y el signo (+) por 130 °C, y así sucesivamente para cada variable seleccionada hasta llenar la tabla, por lo que se tendrán 8 experimentos diferentes bajo distintas condiciones.

De los 8 experimentos, se obtiene una respuesta (en este caso serán los valores de Tg). Para cada columna se obtiene el promedio de los experimentos con el signo menos y el promedio de los experimentos con el signo más, referidos al nivel bajo y alto respectivamente. Estos promedios permitirán observar las características óptimas para un nuevo experimento, al permitir encontrar los niveles más eficientes en cada una de las variables.

# CAPITULO 2

## PARTE

### EXPERIMENTAL



## CAPITULO 2.

### 2.- PARTE EXPERIMENTAL.

#### 2.1 Reactivos.

A continuación se enlistan las características y proveedores de todos los reactivos y materiales empleados en este estudio.

#### POLIESTIRENO:

Tipo: Cristal

Proporcionado por: Grupo Irsa.

Mn = 40,000

Tg = 82 °C

#### POLIAMIDA AMORFA:

Característica.- es un producto de hexametilendiamina y derivado de compuestos tereftálicos e isoftálicos<sup>53</sup>.

Tipo: ZYT 330

Proporcionado por: Dupont.

Mn = 39,200

Tg = 133 °C

#### ANHIDRIDO ACETICO:

Pureza: 99.4%

Proporcionado por: J.T.Baker

P.M. = 102.09

P.F. = -73 °C

P.E. = 139.6 °C

d = 1.082



**ANHIDRIDO SUCCINICO:**

Pureza: 99%  
P.M. = 100.07  
P.E. = 261 °C

Proporcionado por: Aldrich  
P.F. = 119-120 °C

**COLORURO DE ALUMINIO ANHIDRO:**

Pureza: 100%  
P.M. = 133.34

Proporcionado por: Mallinckrodt

**METANOL:**

Pureza: Grado técnico  
P.F. = -97.8 °C

P.M. = 32.04  
P.E. = 73 °C

**XILENO:**

Pureza: R.A.  
P.M. = 106.17

Proporcionado por: J.T.Baker.

**CLOROFORMO:**

Pureza: 99.9%  
P.M. = 119.38

Proporcionado por: Mallinckrodt  
d = 1.472

**TOLUENO:**

Pureza: 99%  
P.M. = 92

Proporcionado por: Baxter  
d = 0.867

## **ANHIDRIDO MALEICO:**

Pureza: 98%

Proporcionado por: Demsa

P.M. = 98

## **2.2 EQUIPO**

### **2.2.1 Descripción.**

La determinación de la temperatura de transición vítrea (Tg) para los polímeros funcionalizados y las mezclas se hizo en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) marca Dupont, modelo 2100.

Los análisis de infrarrojo se determinaron en el espectrofotómetro de infrarrojo de transformadas de Fourier (FTIR) Perkin Elmer, modelo 1600. Las muestras se prepararon en forma de película.

El extrusor que es el equipo principal de este estudio cuenta con un control de temperatura, tanto para el cabezal como para el barril, así como también posee un botón, que nos permite regular el % de rpm, dicho extrusor es modelo CS-194AV-262, CSI Custum Scientific Instruments, inc.

Para realizar las diferentes probetas fue necesaria la ayuda de un inyector que nos permitiera obtener especímenes adecuados para pruebas mecánicas, el inyector con el que se contó es el modelo CS-183 MMX, Mini Max Molder, CSI: Custum Scientific Instruments, inc.

Otro equipo que fue de gran utilidad para el desarrollo de la tesis es la prensa, modelo 2697, Carver Laboratory Press, que permitió la realización de películas, así como también la elaboración de algunas placas para DMA.

Para llevar a cabo las pruebas mecánicas se requirió el uso del probador universal INSTRON, cuya carga fue de 500 Kg, para realizar este tipo de prueba se necesitan probetas inyectadas con determinadas dimensiones (más adelante se especifican las características de la probeta).

Para realizar el análisis viscosimétrico es necesario el uso de un viscosímetro de Ostwald, Kimax USA, Size 25, así como también se requiere de un agitador y control de temperatura del baño de agua donde se introduce el viscosímetro, cuyas características son, modelo 320-1106 Cole-Parmer Instrument.

Para disolver algunos polímeros se contó con la ayuda de un ultrasonic cleaner, modelo 2210 R-DTH.

### **2.2.2 Procedimiento.**

La funcionalización de poliestireno se llevó a cabo en un extrusor de barril, mediante una reacción de injección con anhídrido acético y anhídrido succínico respectivamente, utilizando como catalizador cloruro de aluminio anhidro en ambos casos.

De acuerdo con el mecanismo de la reacción se requieren condiciones anhidras, por lo que los componentes de ésta, se acondicionaron a dichas exigencias, de este modo el poliestireno se seca en una estufa a una temperatura de 70 °C y por 24 hrs. Por lo que respecta al anhídrido y al catalizador se tomaron cuidadosas precauciones en su manejo, como secar todos los recipientes que van

a estar en contacto con ellos, calentándolos en una estufa para reducir así el contenido de humedad por esta vía, además de implementar un sistema como lo muestra la figura 2-1.

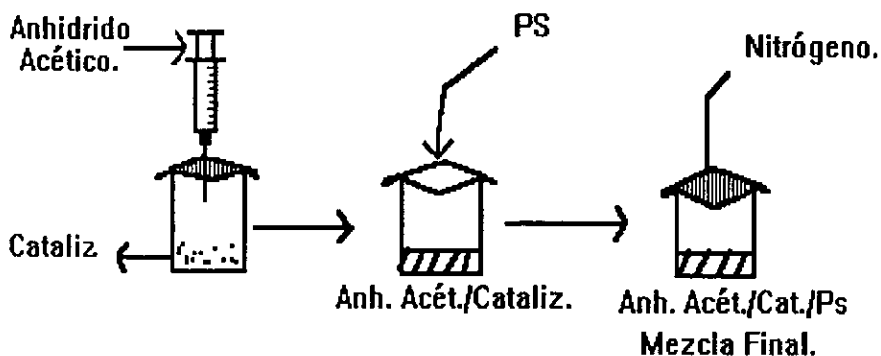


FIGURA 2-1

Los componentes de la reacción (PS, Anhidrido, Catalizador), previo acondicionamiento son mezclados de la siguiente forma: primero se mezclaron el anhidrido y el catalizador con la finalidad de formar un complejo, el cual posteriormente reaccionaría con el PS, sin embargo dado el mecanismo, se probaron otras formas de mezclado para confirmar lo dicho, alterando el orden de mezclado de la siguiente forma: PS/Anhidrido/Catalizador ; PS/Anhidrido y luego catalizador ; PS/Catalizador y después anhidrido.

Una vez mezclados el anhídrido y el catalizador se agitan vigorosamente y se le adiciona el poliestireno siguiendo con la agitación. Posteriormente la mezcla final se va dosificando al extrusor en una forma continua; hemos dicho que se requieren condiciones anhidras por lo que fué necesario montar un sistema de atmósfera inerte(NITRÓGENO), como se aprecia en la figura 2-2.

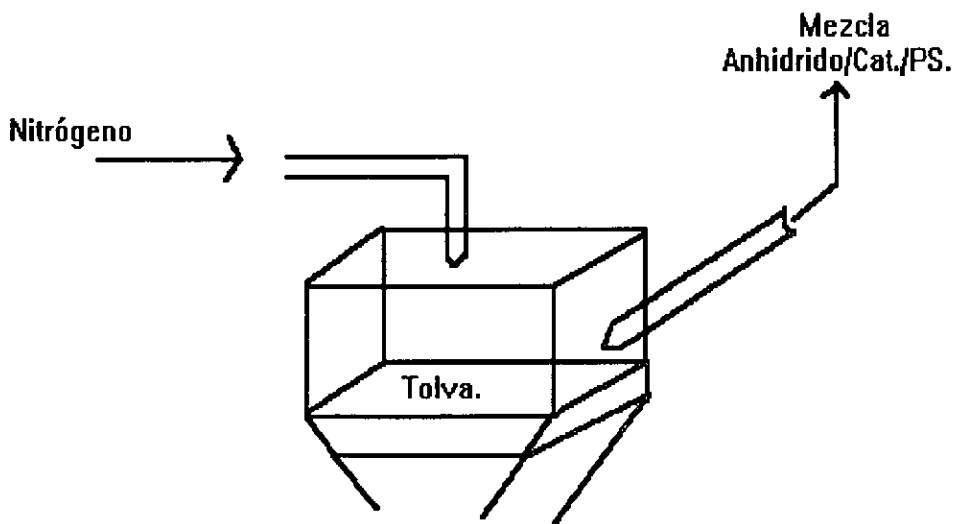


FIGURA 2-2.

Las condiciones en el extrusor, temperatura de barril, temperatura de cabezal y velocidad de barril se verán más adelante, éstas se determinarán por experimentación y en base a trabajos anteriores. Inicialmente se considero trabajar abajo de la temperatura de ebullición del anhídrido acético, para evitar pérdidas

por evaporación, y arriba de la temperatura de fusión del anhídrido succínico para que éste fluyera perfectamente en el extrusor. Cabe señalar que la temperatura del cabezal debe ser mayor en unos 5-10 °C de modo que el polímero no presente problemas de fluidez. La velocidad del barril lleva implícito el tiempo de residencia de acuerdo a trabajos anteriores que nos dicen que a mayores tiempos de residencia y una velocidad de barril menor, se obtienen mejores resultados. El producto extruído se enfría a temperatura ambiente en forma de filamento y luego se peletiza. En la figura (2-3) se muestra el diagrama de operación del equipo.

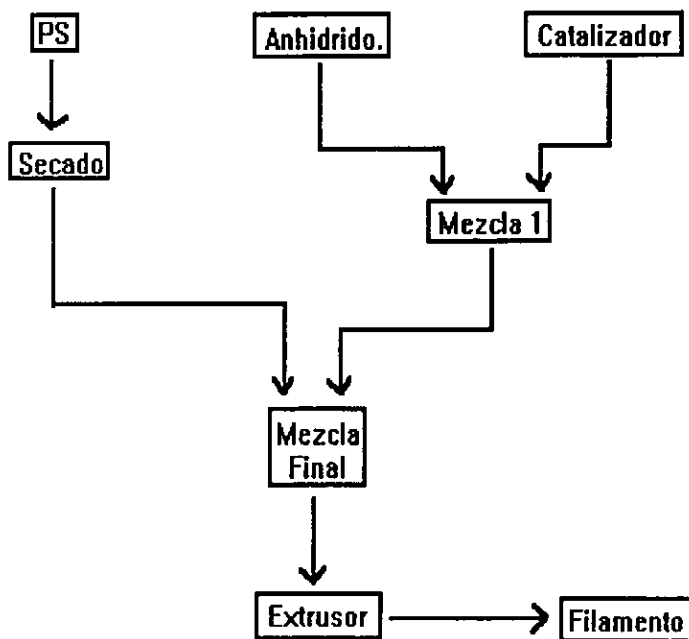


DIAGRAMA DE CARGA Y DESCARGA.

FIGURA 2-3

## 2.3 DISEÑO EXPERIMENTAL.

### 2.3.1 Preparación de Poliestireno Acetilado

Con el objeto de establecer las condiciones de reacción y conocer el comportamiento de los materiales se llevaron a cabo algunas reacciones exploratorias (tabla 2-1), ya que la modificación de poliestireno con anhídrido acético se lleva a cabo mediante una reacción de injercción usando cloruro de aluminio anhidro como catalizador; de acuerdo a Ramírez<sup>24</sup> se sabe que la cantidad de anhídrido acético injertado se incrementa en función de la concentración inicial del anhídrido.

Dado que a bajas concentraciones de anhídrido acético se obtienen mejores resultados, se fijó inicialmente una concentración del 10%w de anhídrido acético, para lo cual se procedió a calcular la cantidad requerida de anhídrido acético para producir 8g de polímero funcionalizado. Esto es:

Se requieren 8g de Poliestireno puro; P.M. = 40,000

El peso molecular del monómero de estireno es: 104, de esta forma:

Grado de polimerización =  $40,000 / 104 = 385$

1 molécula ----- 385 grupos fenilo

6.022E23m----- X

$X = 2.32E26$  grupos fenilo/mol entonces:

40,000 gramos ----- 1 mol

8,0 gramos ----- Y

$Y = 0,0002$  mol de PS

En 8g de PS:

$0,0002 \text{ mol} * 2.32E26 \text{ grupo fenilo/mol} = 4.64E22 \text{ grupos fenilo}$

Como se quiere injertar el 10%

$4.64E22 * 0.1 = 4.64E21$ ; de tal manera que:

$\text{Mol a sustituir} = 4.64E21 / 6.023E23 = 0.0076$

El resultado de 0.0076 mol indica la cantidad en mol de anhídrido acético que se necesitan para sustituir el 10% de grupos fenilo.

Finalmente:

$0.0076 \text{ mol} * 102.09 \text{ g/mol} = 0.78 \text{ g de anhídrido acético}$

Utilizando la densidad del anhídrido:

$v = 0.78 / 1.082 = 0.72 \text{ mL}$



En primer instancia se hicieron varias corridas exploratorias para determinar los parámetros de extrusión. Como lo muestra la tabla 2-1.

Material	PS (g)	A.Acét. (mL)	Cat. (g)	% RPM	Temp. Barril °C	Temp. Cabezal	Espect.
1	8	1	—	50	127	137	1
2	8	1	1	50	127	137	2
4	2.97	—	—	40	127	137	4

TABLA 2-1

De la segunda corrida se obtuvo un material quebradizo de color café(material 2), se pensó fue mucha la cantidad de catalizador usada, por lo que se optó por diluir el material con más poliestireno.

Para la obtención del material 4 se usó 0.03 g de PSAcetilado del material número 2.

En congruencia con lo anterior se observó el papel tan importante que jugaba el catalizador. De aquí se empezó a experimentar con la concentración de catalizador, una vez fija la cantidad de anhídrido acético del modo que sigue:

Se acordó fijar el %RPM en 50 y la temperatura del barril y el cabezal en 127 y 137 °C respectivamente con la finalidad de probar el efecto del catalizador.

La concentración del catalizador se varía en 1%, 10%, 30%.

Material	PS (g)	A.Acét. (mL)	Cát. (g)	Temp. Barril °C	Temp. Cabezal	% RPM	Espect.
5	8	1	0.01	127	137	50	5
6	8	1	0.10	127	137	50	6
7	8	1	0.30	127	137	50	7

TABLA 2-2

Una vez llevado a cabo este paso, se procedió a estudiar el efecto de las otras variables en base a los resultados obtenidos, desprendiendo de ello la manipulación de las temperaturas tanto de barril como de cabezal, %RPM, concentración inicial de anhídrido acético y nuevamente catalizador.

Para ello se hizo uso de un método estadístico, diseño de experimentos Taguchi, con la finalidad de hallar las mejores condiciones de reacción y procesado que permitan cubrir las expectativas planeadas, se observa el comportamiento de dichas variables de tal forma que nos lleve a la elección de un experimento óptimo.

Para tal efecto se realizaron dos diseños de experimentos como sigue:

#### Diseño de experimentos Taguchi No.1

Considerando los resultados obtenidos, se decidió manejar la concentración de anhídrido acético, moviéndose en un rango del 25 al 50%. En base a la misma concentración fija del 10%, la temperatura de barril y cabezal fueron de 120/130 y 125/135 respectivamente, las RPM de 40 y 60, y finalmente el catalizador de 5% a 10%, tomando como referencia la concentración fija de 10% de anhídrido acético. Las tablas 2-3, 2-4, y 2-5 muestran las características correspondientes para este primer diseño de experimentos.

	Nivel 1	Nivel 2
Anhidrido Acético	0.25 mL	0.50 mL
Temp. Bar./Cab.	120/130 °C	125/135 °C
Catalizador	5%	10%
% RPM	40	60

TABLA 2-3

Basándose en el esquema Taguchi se obtiene el siguiente diseño de experimentos, equivalente a un diseño  $2^{4-1}$  de Box:

Experimento	A.Acét.	Temperatura	Catalizador	% RPM
1	-	-	-	-
2	-	-	+	+
3	-	+	-	+
4	-	+	+	-
5	+	-	-	+
6	+	-	+	-
7	+	+	-	-
8	+	+	+	+

TABLA 2-4

Pasando el esquema de arriba a valores numéricos de nuestras variables se obtiene la siguiente tabla:

Exper.	Material	A.Acét.	Temp. °C	Cat.(%)	% RPM	% Jalado	Espectro
1	10	0.25	120/130	5	40	50	12
2	11	0.25	120/130	10	60	50	13
3	12	0.25	125/135	5	60	50	14
4	13	0.25	125/135	10	40	50	15
5	14	0.50	120/130	5	60	50	16, 17, 18
6	15	0.50	120/130	10	40	50	19, 20, 21
7	16	0.50	125/135	5	40	50	22
8	17	0.50	125/135	10	60	50	23

TABLA 2-5

## Diseño de experimentos Taguchi No2.

De los resultados obtenidos en esta primera etapa se decidió realizar un segundo diseño de experimentos, donde se excluyen las RPM, al descubrirse que su efecto era nulo, la concentración de anhídrido se fija en 5% y 10%, ya no se refiere al 10 % que se adoptó en el diseño de experimentos anterior, la cantidad de catalizador se basó en la cantidad de poliestireno 0% y 1%.

Como se observa se manejaron dos niveles que se presentan en la tabla 2-6.

	Nivel 1	Nivel 2
Anhídrido Acético	5%	10%
Catalizador	0%	1 %
Temperatura	120/125 °C	135/140 °C

TABLA 2-6

Planteando los experimentos de acuerdo al esquema Taguchi se tiene lo siguiente:

(equivalente a un diseño  $2^{3-1}$  de Box)

Experimento	A.Acético	Catalizador	Temperatura
1	-	-	-
2	-	+	+
3	+	-	+
4	+	+	-

TABLA 2-7

En valores numéricos de nuestras variables tenemos la siguiente tabla:

Experiment.	Material	A.Acét. %	Cat. %	Temperat.	Espectro
1	20	5	0	120/125	----
2	21	5	1	135/140	----
3	22	10	0	135/140	----
4	23	10	1	120/125	----

TABLA 2-8

Para realizar las reacciones de la tabla de arriba, se logró manejando una base total PS/Anhídrido acético de 10 g, así como también se observa que al no incluir el % RPM como una variable más, el número de experimentos se reduce a la mitad. Para todos estos experimentos se utilizó la atmósfera de nitrógeno.

A reserva de los diseños experimentales, se hicieron experimentos subsiguientes con el objeto de lograr la cuantificación ps-Anhídrido acético injertado.

Material	PS(g)	A.A.(mL)	Cat.(g)	% RPM	T.bar.	T.cab.	Espect.
8	8	0.25	0.01	40	127	137	8 y 9
9	8	0.25	0.03	40	127	137	10 y 11

TABLA 2-9

Dado que los resultados fueron negativos se pensó en otro experimento, que consistió en preparar 20g de poliestireno acetilado, para ello se realizaron 5 lotes de 4g de poliestireno cada uno, utilizando 1 mL de anhídrido acético y 0.1g de catalizador.

Finalmente se elaboró otra serie de experimentos sin catalizador, se preparó poliestireno acetilado al 2%, 4%, 8%, 10% respecto al anhídrido acético.

### 2.3.2 Preparación de Poliestireno Succinilado.

La funcionalización del poliestireno con anhídrido succínico tiene lugar a través de una reacción de injercción usando como catalizador  $\text{AlCl}_3$  anhidro.

Nuevamente basándonos en experiencias anteriores sobre la modificación de poliestireno, se aprecia que a bajas concentraciones de anhídrido succínico, la injercción lograda es óptima, por lo que se decide fijar una concentración inicial del 10%.

Se producirán 8g de poliestireno succinilado en este primer paso, los cálculos para lograr una injercción del 10% fueron hechos en la misma forma que para el acetilado.

De acuerdo con la experiencia anterior de la modificación de poliestireno con anhídrido acético, se decide seguir la misma línea con el anhídrido succínico, por tal razón los parámetros de reacción y extrusión se les da el mismo tratamiento. Inicialmente la cantidad de poliestireno y anhídrido succínico fijos, y la concentración de catalizador varía con relación a la cantidad de anhídrido succínico; en cuanto a la temperatura como ya se mencionó al principio del capítulo, se mantiene arriba del punto de fusión del anhídrido succínico, el %RPM permanece también fijas en 60.

A continuación se presenta una tabla, en la que primero se varió la cantidad de catalizador, manteniendo los otros parámetros constantes.

Material	PS(g)	A.Succ.	Cat. %	T.Bar °C	T.Cab	% RPM	Espect.
1	8	1 g	—	145	155	60	31
2	8	1 g	0.01	145	155	60	32
3	8	1 g	0.10	145	155	60	33
4	8	1 g	0.30	145	155	60	34

TABLA 2-10

Para analizar el efecto de las otras variables, se tomó como recurso nuevamente el método estadístico Taguchi a través de su diseño de experimentos, para que de esta forma se pueda seleccionar el experimento que ofrezca mejores condiciones de injercción de anhídrido succínico en PS. Dados los resultados recopilados en la etapa anterior, se decide mantener el %RPM en 60 y modificar el contenido de anhídrido succínico en base 10g de PS, moviéndonos en un rango de 5% a 10%. Asimismo encontramos el contenido de catalizador fluctuando de 0%,0.5% y 1%.

Material	A.Succ. %	Cat. %	T.bar °C	T.cab °C
5	5	0	140	150
6	5	1	160	170
7	10	0	160	170
8	10	0	140	150

TABLA 2-11

La base total manejada fue de 10 g entre el PS y el anhídrido succínico.

### **2.3.3 Preparación de mezclas Nylon/Poliestireno modificado.**

La preparación de mezclas de nylon con poliestireno modificado (poliestireno acetilado, poliestireno succinilado) cumple con el objeto de probar la miscibilidad de dichas mezclas, trayendo como consecuencia un estudio de compatibilidad entre éstas.

Este estudio de compatibilidad consiste en comparar la miscibilidad entre mezclas de nylon y poliestireno modificado, dicha comparación se hará entre los poliestirenos funcionalizados con anhídrido acético y succínico preparados vía extrusión reactiva, y poliestirenos funcionalizados con anhídrido maleico, carboxilados, acetilados, succinilados y sulfonados, preparados vía química.

La preparación de estas mezclas siguen un esquema general:

Se elaboraron 20g de PS funcionalizado, los cuales fueron mezclados con la poliamida con una relación de 2%, 4%, 8%, y 12% respecto al poliestireno funcionalizado, porcentajes que se ubican como consecuencia de estudios de miscibilidad entre mezclas de PS/Poliamida, donde se observa que a bajos porcentajes de PS funcionalizado se consigue una mejor compatibilización en la mezcla, reduciendo considerablemente una de las fases.

Las mezclas se llevan a cabo en un extrusor, a una temperatura en el barril de 170 °C y de cabezal de 180 °C, con una velocidad de 50 %RPM.

La mezcla poliestireno modificado/nylon se adiciona al extrusor, el producto extruído se enfría a temperatura ambiente en forma de filamento para luego peletizarlo.



## **2.4 CARACTERIZACION.**

### **2.4.1 Purificación de los materiales funcionalizados.**

Una vez que se obtenía el polímero funcionalizado mediante el extrusor en forma de filamento, se procedió a realizar su respectiva purificación. Dicha purificación se llevó a cabo disolviendo 1g en 100 mL de tolueno, el cual fue el disolvente más eficaz para la disolución de este material, ahorrándonos un tiempo considerable con respecto a los demás disolventes que se probaron ( cloroformo, acetona, xileno).

El polímero modificado se disolvió en un vaso de precipitados, mediante un agitador magnético (mosca), en una parrilla eléctrica, el tiempo para disolver totalmente al polímero no excedía los 10 minutos. Posteriormente esta disolución se pasaba a un embudo de separación, la cual se dejaba gotear lentamente sobre 100 mL de metanol con una agitación vigorosa.

De esta forma el polímero empezaba a precipitar hasta formar un grumo, el cual era separado de la solución tolueno-metanol mediante filtración al vacío, obteniendo así el polímero purificado.

Este procedimiento se realizaba dos veces para cada material, con la finalidad de asegurar la obtención de un polímero libre de impurezas.

### **2.4.2 Contenido de anhídrido acético y succínico.**

La purificación de los polímeros funcionalizados es imprescindible para su caracterización, de tal manera que una vez que se tiene el material purificado se procede a elaborar una película. Dicha película será una herramienta útil que permitirá conocer el contenido de anhídrido acético y succínico a través de un análisis de IR mediante transformadas de Fourier (FTIR).

Para la elaboración de la película se practicaron diferentes técnicas, entre las cuales se pueden mencionar las siguientes:

1.- En la prensa de laboratorio modelo 2697, y a una temperatura de 140 °C, se introdujo entre dos placas de aluminio forradas en toda su superficie por teflón para tener un área lo más uniforme posible, una pequeña cantidad del material modificado, a éste material se le ejerció una fuerza de 5 toneladas métricas aproximadamente para la obtención de la película.

2.- Otra técnica más sencilla fue el cortar una lámina de una lata de refresco de cola, la cual también se forró con teflón para obtener una superficie limpia y uniforme, con el objeto de evitar que la película resultante presentara algún daño que fuese causa de un análisis erróneo de IR. En esta lámina no se colocaba el material sólido como en la anterior técnica, sino que antes, el material modificado se disolvía en una pequeña cantidad de disolvente (tolueno), y con la ayuda de un gotero se dejaban caer unas cuantas gotas sobre el centro de la lámina dándole una forma elíptica, posteriormente la lámina era llevada con mucho cuidado a la mufla y se ponía a secar a 100 °C, formándose de esta manera una pequeña capa sobre la superficie de la lámina, dicha capa es precisamente la película que se necesita para el correspondiente análisis.

En el análisis de resultados se habla sobre qué técnica fue de mucho mayor utilidad para los objetivos buscados.

Para la cuantificación de la acilación del poliestireno por espectroscopia IR, es necesario la preparación de una gráfica de poliestireno-acetofenona, para ello se requiere la preparación de mezclas con ambos componentes, estas mezclas ya no fueron realizadas, puesto que se hizo uso de una gráfica elaborada anteriormente.

De cualquier forma a continuación se describe como se obtiene, a partir de la técnica utilizada por Ramírez.

Se preparó una solución 0.07 M. de acetofenona en tetracloruro de carbono (solución A), (1mL de esta solución equivale a 8.7820 mg. de acetofenona).

A 0.1g de poliestireno se le agregaron 4 mL de disulfuro de carbono y se calentó la mezcla hasta disolución total del poliestireno. A la solución caliente se le añadió 1 mL de la solución A y se agitó para lograr una mezcla homogénea; se tomó una alícuota de 0.25 mL de ésta mezcla y se colocó sobre una superficie cóncava sobre la cual se formó, al evaporarse los disolventes, una película que se separó posteriormente de la superficie y se colocó sobre la ventana de la celda del aparato IR para su lectura.

Se prepararon mezclas manteniendo constante la cantidad de poliestireno y agregando cantidades crecientes de la solución A. Se determinó el espectro IR de cada una de las mezclas.

Se compararon los IRs. de acetofenona y de poliestireno con el IR del polímero funcionalizado y se localizaron los picos de absorción del polímero que aparecen en el espectro de acetofenona y que no aparecen en el poliestireno, y los picos de poliestireno que no se superponen con las señales de acetofenona. Se localizaron las mismas señales en los IRs. de las mezclas acetofenona-poliestireno

y se registraron sus valores de % de transmitancias y del log del % de transmitancias.

Se calculó la relación de % de transmitancias y log de % de transmitancias de cada una de las señales presentes en acetofenona de las señales de poliestireno seleccionadas previamente. Los experimentos se hicieron por duplicado y se obtuvo el promedio para cada relación. Se seleccionó la relación que presentó mayor linealidad en función de mmol. de grupo acilo por gramo de mezcla, y se graficó la relación de % de transmitancia y la relación de log de % de transmitancia.

Para determinar la funcionalización del succinilpoliestireno se har uso del IR para observar la presencia de grupos succinilo, en caso de haberlos, se procederá a una titulación para su respectiva cuantificación.

#### **2.4.3 Análisis Térmico.**

La determinación de la temperatura de transición vítrea tanto de los poliestirenos modificados como de las mezclas ( $T_g$ ) se realizaron en un aparato de DSC (Differential Scanning Calorimetry) Perkin-Elmer, modelo V2.2A Dupont 9900.

Para realizar este análisis, fue necesario purificar el material extruido y tomar unos cuantos mg. libres de impurezas.

#### **2.4.4 Espectroscopia IR.**

Los espectros IR, se determinaron en el espectrofotómetro IR de transformadas de Fourier Perkin-Elmer modelo 1600. Las determinaciones se realizaron en películas y no fue necesaria la elaboración de pastillas.

La técnica de como se prepararon las películas ya fue descrita en párrafos anteriores.

#### **2.4.5 Análisis Viscosimétrico.**

La técnica de cómo se analizó cada una de las muestras para obtener su viscosidad intrínseca se detalla en el apéndice 1.

#### **2.4.6 Análisis Mecánico.**

Para llevar a cabo este análisis se prepararon probetas inyectadas bajo condiciones de la norma ASTM D-638. (Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics), cuyas características de la probeta fueron de 10 mm de largo en la parte delgada, 2.5 mm de ancho y 3 mm de espesor.

Para poder tener un valor más confiable de esta prueba se hicieron 5 probetas de cada material que se quería analizar. La prueba mecánica que se realizó fue sólo de tensión y tuvo lugar en el Instituto de Materiales de la U.N.A.M. a través del probador universal Instron, cuya carga fue de 500 Kg.

Cabe destacar que no se contaba con un molde adecuado de inyección, por lo que fue necesario su elaboración bajo un programa de cómputo en el taller de Mecánica perteneciente a la facultad de Ingeniería.

Una vez que se contó con el molde se observó que al sacar las probetas, éstas ya presentaban fracturas en el área que se deseaba estudiar, por tales motivos se requirió la elaboración de unos botadores que permitieran un manejo más fácil del material a probar.

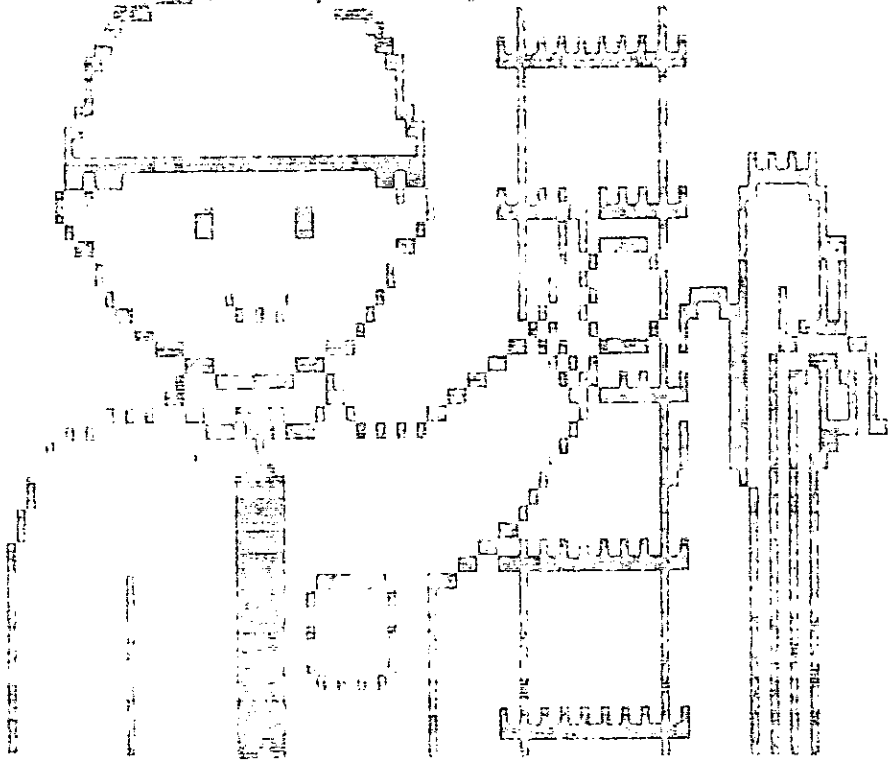
#### **2.4.7 Análisis Mecánico Dinámico.**

El análisis mecánico dinámico (DMA) no fue hecho a todos los materiales, y para obtenerlo fue necesaria la elaboración de placas de aproximadamente 3cm de largo, 1cm de ancho y 1mm de espesor, dichas placas se realizaron en la prensa de laboratorio, como tampoco se tenía un molde apropiado, se procedió a hacer una placa grande, para posteriormente recortarla y obtener las placas adecuadas.

# CAPITULO 3

## RESULTADOS Y

### ANALISIS



## **CAPITULO 3.**

### **3. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.**

#### **3.1 Determinación del tiempo de residencia.**

Existe una frase que no debe olvidar nunca un ingeniero, dicha frase es la siguiente: "TIME IS MONEY", que dentro de este campo pretende decir que el tiempo significa dinero, y que a medida que no se aproveche el tiempo, éste tendrá una repercusión directa en lo económico.

De aquí surge la necesidad de que se evalué el tiempo que el material tardará desde el momento de su alimentación hasta su salida de la tolva del extrusor.

Para llevar a cabo lo anterior se tomaron varios lotes de 8 g de poliestireno cada uno, estos lotes se dividieron a su vez en cuatro partes de 2 g, cada una de ellas se alimentaron al extrusor y se tomó el tiempo que tardaba en salir todo el material, obteniéndose así un gasto másico que resultó alrededor de 0.80 g/min. Como se tenía una masa fija de 8 g , al dividir ésta por el gasto másico se obtiene como resultado el tiempo de residencia. Esta operación se realizó tres veces y el valor del tiempo de residencia fluctuó alrededor de diez minutos aproximadamente, el % RPM que se manejó fue de 40 y las temperaturas de barril y cabezal fueron de 125/135 respectivamente.



### 3.2 Efecto del Anhídrido Acético y Succínico en el Poliestireno.

Para dar inicio al desarrollo de todo el trabajo, se pensó en elaborar los materiales 1 y 2, bajo las condiciones que se muestran en la tabla 2-1 y de acuerdo a los cálculos correspondientes.

En estos primeros dos materiales se observó algo importante, pues el filamento obtenido del extrusor ( material 2 ), presentó un color café oscuro y era quebradizo extremadamente comparado con el material 1, lo que se atribuyó a la cantidad de catalizador utilizada.

Al ver el producto totalmente distinto al que se tuvo sin catalizador, se optó por agregar poliestireno puro, para pretender de esta forma bajar la concentración de cloruro de aluminio en el material 2, obteniéndose así un material con propiedades aparentemente excelentes en cuanto a flexibilidad y resistencia mecánica ( material 3 ). De aquí surge la idea de preparar un cuarto material bajo las condiciones mostradas en la tabla 2-1.

El material 4 fue hecho con el material 2 y poliestireno puro, para un posterior análisis de IR.

Al observar que el cloruro de aluminio (  $AlCl_3$  ), jugaba un papel importante dentro de la reacción, se decidió que fuese la primer variable cuyo valor no fuera fijo, para estudiar su comportamiento en la reacción de injerencia. Esto permitió obtener nuevos materiales a diferentes concentraciones de cloruro de aluminio (tabla 2-2).

Cabe señalar que no se prepararon 8 g de cada material, sino 16 g, es decir 2 lotes de cada uno. A cada lote se le dieron dos pasadas más en el extrusor con la finalidad de obtener el material lo más homogéneo posible.

A estos siete materiales previa purificación, se les realizó una película bajo la primer técnica que se menciona en la parte experimental, dicha película mostraba en el espectro de IR bandas muy anchas, por lo que se decidió utilizar la segunda técnica mencionada en el capítulo anterior, en esta ocasión el espectro presentó bandas más claras, sin embargo al observar detalladamente cada espectro y compararlo con el del poliestireno puro, no se encontró ningún cambio entre los espectros.

Esta observación fue alarmante, pues experimentos anteriores muestran que el espectro de acetil poliestireno presenta una banda a  $1680\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración C = O de la cetona y otra banda a  $1356\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración del metilo.

No hay que olvidar que aquí se está experimentando una nueva técnica de funcionalización "LA EXTRUSION REACTIVA", ya que las bandas mencionadas se obtuvieron vía química. Cada uno de los espectros de los materiales se muestran en el apéndice.

Al no poderse cuantificar el % de injercción en estos materiales, se procedió a realizar las reacciones entre el poliestireno y el anhídrido succínico, cuya variable a mover, fue nuevamente la concentración del catalizador, esperando obtener mejores resultados.

Los materiales se obtuvieron bajo las condiciones mostradas en la tabla 2-10.

La reacción del poliestireno con el anhídrido succínico es menos violenta que con el anhídrido acético, ya que la segunda desprende una mayor cantidad de vapores, que exige que el proceso de reacción se lleve a cabo dentro de la campana, de no ser así, los vapores irritan rápidamente los ojos y causan mareos, nauseas, vómito etc.

Una vez obtenido cada uno de estos materiales en forma de filamento se realizó su respectiva purificación, encontrándose en este caso que el disolvente apropiado era el cloroformo, la técnica de purificación fue la misma que se empleo para el poliestireno acetilado (cap 2).

Las características que se notaban a simple vista en los materiales eran su extremada fragilidad, y el único cambio con respecto al poliestireno puro era el cambio en color de transparente a café. De cualquier manera se realizaron las películas de cada material y se enviaron a un análisis de IR.

Otra característica importante fue el cambio en la solubilidad de cada material, pues el poliestireno acetilado no se disolvió en acetona, cloroformo, xileno, solamente en tolueno, mientras que el poliestireno succinilado si se disolvió en cloroformo.

Los espectros de los materiales modificados con anhídrido succínico, tampoco mostraron cambios al comparalo con el del poliestireno.

Después de estos primeros resultados se empezaron a cuestionar varias cosas, entre ellas el porqué no aparecían las bandas que indicaran que efectivamente había una injercción. Ya que a pesar de la no existencia de la banda del carbonilo, el material físicamente cambiaba, dichos cambios se corroboraron a través de un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), pues estos termogramas indicaban una diferencia entre materiales.

Se llegó a pensar que uno de los principales problemas que se estaban presentando, era la oxidación del material con el oxígeno del aire, por lo que se sugirió adecuar la tolva del extrusor con una atmósfera inerte mediante nitrógeno para tratar de evadir este problema. Una vez que se instaló el equipo en la campana se llevaron a cabo dos reacciones más para acetilar el poliestireno bajo las consideraciones mostradas en la tabla 2-9.

Cada uno de los materiales fue también purificado, al tener el material ya purificado se elaboraron películas en la prensa a una temperatura de 140 °C, así como también se realizaron películas a través de la segunda técnica mencionada en la parte experimental, esto se hizo con la finalidad de tener espectros de IR con dos tamaños de banda diferentes y observar si en esta ocasión existía algún cambio con respecto al espectro de poliestireno puro.

Al no encontrarse ningún cambio entre espectros, se pensó que el poliestireno utilizado en forma de cristal, no presentaba las mismas características, si éste se pasaba a través del extrusor.

Por lo tanto, se tomó una cantidad de 8 g de poliestireno cristal previamente secado y se extruyó a una temperatura de cabezal de 140 °C, el poliestireno puro extruído también se analizó mediante IR, encontrándose una variación casi nula con respecto al poliestireno que no se pasó por el extrusor, pues la diferencia radicaba en una disminución en el tamaño de banda (espectros 28, 29 y 30). Al comparar este nuevo poliestireno extruído con todos los demás espectros, no existe la banda que represente el grupo buscado.

Es importante señalar que los espectros obtenidos de los materiales hechos bajo atmósfera inerte, presentaron un pico alrededor del valor de  $1680\text{ cm}^{-1}$  que podría prestarse para pensar que esta era la banda buscada. Sin embargo, esto se descartó, ya que se sabe que la banda de carbonilo es bastante intensa y que forzosamente de estar injertado tendría que aparecer dicha banda. De igual manera la presencia de estos pequeños picos pudiesen ser causa de un corrimiento en el mismo aparato.

Se trató de realizar una RMN, pero expertos en el manejo de estos equipos sugirieron, que de no aparecer el grupo carbonilo en el IR, mucho menos aparecería en una RMN.

Al no encontrar nuevamente cambio, se recurrió llevar a cabo un diseño de experimentos Taguchi que permitiera estudiar el efecto al variar los diferentes parámetros, con la intención de encontrar algo más representativo de lo que se estaba realizando.

Este método estadístico permitió la variación de 4 variables (tabla 2-5).

Una vez obtenidos los materiales pertenecientes al diseño de experimentos Taguchi y haber realizado su correspondiente purificación, para de esta manera tener sus películas y así su espectro de IR, se observó que nuevamente la banda que proporcionara información sobre la cuantificación de grupos acilo por gramo de polímero no existía, sin embargo los materiales presentaban diferencias físicas, por lo que se realizó una calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un análisis mecánico dinámico (DMA) obteniendo los siguientes resultados:

Material	DSC (°C)	Termograma
10	103	6
11	87	7
12	95	8
13	100	9
14	104	10
15	86	11
16	101	12
17	97	13

TABLA 3-1

Estos resultados fueron ya más representativos, puesto que en los valores de los materiales 5,6 y7, la variación en la temperatura no fue mucha como lo indica la siguiente tabla:

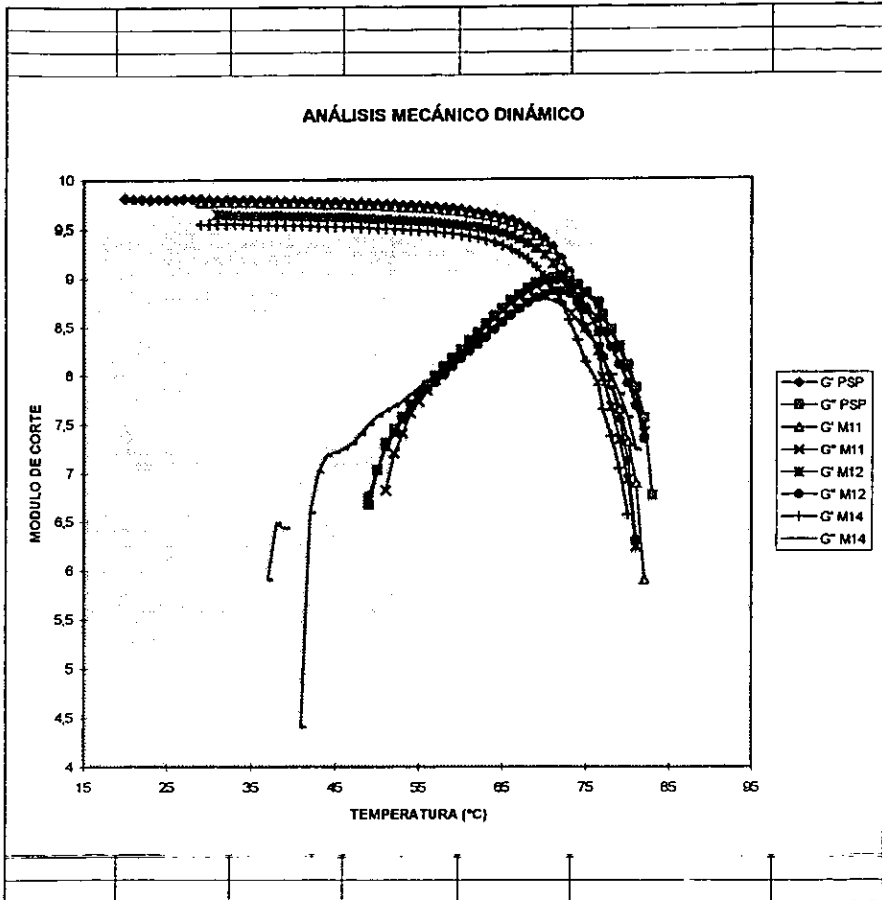
Material	DSC (°C)	Termograma
5	84	3
6	83	4
7	82	5

TABLA 3-2

Teniendo en cuenta que la temperatura que mostró el poliestireno puro fue de 81.61 °C (termograma 1 y 2), se aprecia que hubo un aumento de temperatura de transición vítrea (Tg), que hace más flexible y resistente al material.

En cuanto al análisis mecánico dinámico (DMA), realizado a algunos materiales, se apreció que el efecto del anhídrido acético hacía que el material efectivamente disminuyera su rigidez, la gráfica 3-1 nos permite observar este efecto, ya que el módulo de corte disminuye con la presencia del catalizador y el anhídrido respecto al poliestireno sin funcionalizar, lo que permite pensar que de alguna forma el material sufre una pequeña funcionalización, no apreciable en un IR, pero sí suficiente para modificar propiedades mecánicas.

GRAFICA 3-1



Al hacer un análisis del diseño de experimentos Taguchi se encontró que los materiales más significativos, eran los correspondientes a los materiales 11, 12, 14 y 15, es por esto que el análisis de DMA solo incluye estos materiales.

Con este análisis se decidió hacer una nueva película (material 8 con 0.5 g del material 16, y 0.5 g de poliestireno puro), así como también se realizó una película del material 16, a través de la segunda técnica experimental. Dichos espectros no fueron suficientes para hacer una cuantificación de nuestro polímero modificado.

Se realizó también un análisis viscosimétrico de los materiales 11 y 14, mediante un viscosímetro de Ostwald siguiendo la técnica detallada en el apéndice 1, encontrándose que la viscosidad de estos materiales disminuía respecto al poliestireno sin modificar, estos valores fueron de 19 y 35 (viscosidad intrínseca) respectivamente para los materiales funcionalizados, mientras que para el poliestireno sin funcionalizar fue de 55.

Respecto al anhídrido succínico a pesar de que tampoco se encontró variación en su espectro, se analizaron las muestras para determinar su Tg. Los resultados fueron los siguientes:

Material	DS (G/g)	Temperatura (°C)
1	103	20
2	102	21
3	103	22
4	105	23

TABLA 3-3

Como puede observarse en estos resultados no existe gran variación, pero a medida que se aumenta la concentración de catalizador aumenta la temperatura, sin embargo físicamente estos materiales no muestran mayor resistencia o mejores



propiedades mecánicas. Para corroborar ésto se hicieron placas para DMA. Lamentablemente el aparato para DMA sufrió un desperfecto y no se pudo contar con él para el posterior desarrollo de la tesis.

Como aún no se lograba cuantificar la injercción, en ninguna de las dos reacciones establecidas, se insistió nuevamente en la preparación de otro material (material 19, espectro 25), haciendo 4 lotes de 5 g de PS, un mL de anhídrido acético y 0.1 g de catalizador, este nuevo material tampoco resultó exitoso. En este experimento es importante señalar que la manera de dosificar el material al extrusor fue diferente, ya que en este caso se mezcló el PS con el catalizador, dicha mezcla se alimentó a la tolva del extrusor y el anhídrido acético se inyectó mediante una jeringa en varias partes, con el propósito de que al ser introducido poco a poco en la reacción se obtuviera un mejor mezclado.

Otro nuevo intento se hizo al preparar 6 lotes de 3 g de PS y un mL de anhídrido acético, sin catalizador (material último, espectro 26 y 27), las películas del material sin purificar y purificado fueron analizadas mediante un IR, y el resultado fue el mismo "NADA".

Al no tener resultados con el poliestireno acetilado, ya no se intentó realizar más experimentos con el succinilado, del que se esperaba que su espectro presentara bandas de absorción en  $3430\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración OH, una banda más en  $1732\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración C=O del ácido y  $1682\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración C=O de la cetona.

En el trabajo realizado por Ramírez se propuso como hipótesis que mezclas de poliestireno con acetofenona presentarían espectros de IR similares a los que presenta el polímero funcionalizado, por lo que podría seleccionarse los picos de absorción del polímero funcionalizado que no estuvieran presentes en el poliestireno puro (PSP), lo que permitiría hacer una relación entre la absorción

longitudinal del carbonilo de la acetofenona y la absorción de alguna o algunas bandas del PSP.

La cuantificación de la acetilación del PS se haría mediante una gráfica preparada de la siguiente forma, aunque se señala que en nuestro caso sólo se hizo uso de la gráfica ya preparada, pero de cualquier forma es importante saber como fue su elaboración:

Se pudieron distinguir en el espectro de IR de los polímeros acetilados tres absorciones que aparecen a 2920,1492 y 1182  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a señales de poliestireno, así como otras tres señales que aparecen a 1680,1356 y 1266  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a picos de absorción de la acetofenona.

Se midió la relación de cada uno de los picos de acetofenona con poliestireno y se graficó en función del contenido de acetofenona en mezclas de acetofenona-poliestireno.

TABLA 3-4. Índice de correlación de las curvas de log% de transmitancia de las señales C-C/C=O en función de la concentración del grupo acilo para las mezclas de acetofenona-poliestireno.

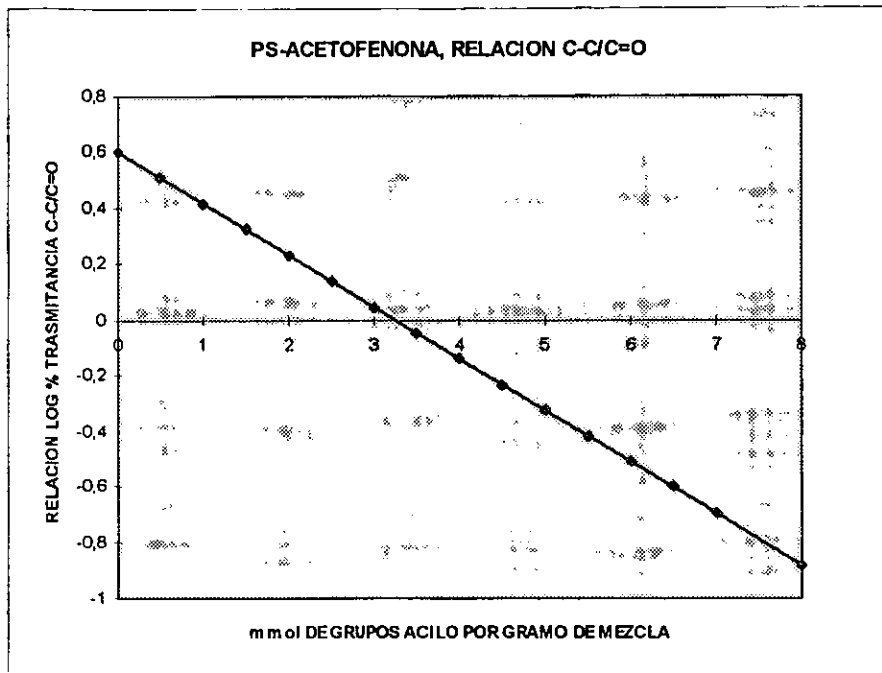
Relación entre las bandas de absorc. de los IRs. Índice de correlación de las mezclas ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2920/1680	0.9554
1492/1680	0.9933
1182/1682	0.9271

TABLA 3-4

Se seleccionó la curva de la relación de log % de transmitancia C-C/C=O (de donde C-C es la señal que aparece en 1492  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al poliestireno y C=O es la señal que aparece en 1680  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a

acetofenona) en función de la concentración del grupo acilo que presentó mayor índice de correlación con respecto a las otras curvas obtenidas con otras relaciones de log % de transmitancia.

GRAFICA 3-2



### 3.3 Obtención de materiales funcionalizados óptimos.

Después de haber realizado todo lo anterior, se llevo a cabo un segundo diseño de experimentos, tanto para el anhídrido acético como para el succínico, en este caso se excluye la variable de %RPM al descubrir en los experimentos anteriores que este parámetro no repercutía de una manera considerable.

Para estos experimentos se utilizó la atmósfera inerte de nitrógeno, a pesar de que experimentos anteriores comprobaron que esta no era la causa por la que no aparecía la banda de carbonilo en los espectros de IR.

El tratamiento que se dió a cada uno de los materiales de este nuevo diseño de experimentos fue el mismo que el dado a todos los demás experimentos, es decir, después de haber pasado el material dos veces más a través del extrusor, con el objeto de tener muestras lo suficientemente uniformes en su estructura interna, se procedió a disolver de cada material una pequeña parte en tolueno, la cual posteriormente fue precipitada en metanol. El precipitado se obtuvo mediante filtración al vacío y se secó en la estufa, esta operación se realizó por duplicado para cada muestra para asegurar que no hubiese impurezas en el material.

Para estos materiales ya no se realizó la película para analizarla mediante espectroscopia y conocer el grado de injerto, pues se pensó que nuevamente nos encontraríamos con problemas de correlación de bandas y de anhídrido no injertado.

De cualquier forma las muestras se analizaron a través de calorimetría diferencial de barrido obteniéndose los siguientes resultados:

Material	DSC (°C)	Termograma
20	81	15
21	78	16
22	84	17
23	87	18

TABLA 3-5

Una vez obtenidos estos resultados en los que aparentemente existió una variación en la Tg de los materiales, se realizó un análisis detallado de cada variable y se encontró que los valores óptimos eran los siguientes:

PS (g)	A.Acet(g)	Cat (g)	T.bar	T.cab	%RPM	Material	Espectro
9	1	0.01	120	125	40	24	35

TABLA 3-6

Bajo las condiciones arriba mencionadas se elaboraron aproximadamente 50 g de material, hechas en 5 lotes de 10 g cada uno.

El polímero modificado se homogeneizó haciéndolo pasar dos veces más a través del extrusor, solo que en este caso las condiciones de procesado se modificaron con la finalidad de que el material fluyera más rápido, dichas condiciones no afectan el proceso, pues ya se había llevado a cabo la reacción. Las condiciones de homogeneización son temperaturas de 135/145 °C en barril y cabezal respectivamente y el %RPM se incrementó a 60.

El material número 24 fue considerado como el óptimo por lo que se decidió caracterizarlo a través de un análisis viscosimétrico, pruebas mecánicas (sólo prueba de tensión), para lo que se elaboraron 5 probetas inyectadas de acuerdo a la norma ASTM, así como también se le aplicó un análisis de DSC.

Para el análisis viscosimétrico se obtuvieron los siguientes resultados:

T.Solv.(to)	¼ c(seg)	½ C(seg)	¾ C(seg)	C(seg)
449	515	591	720	790

TABLA 3-7

Aplicando la fórmula de viscosidad reducida:

$$\eta_{red} = \frac{T_s - t_o}{t_o C}$$

Se obtiene la siguiente tabla:

Concen.(g/mL)	$\eta_{red}$	$\eta_{red}(\text{regresion})$
0.01	75.946	79.9847
0.0075	80.475	72.9619
0.0050	63.029	65.9391
0.0025	58.352	58.9163

TABLA 3-8

De los resultados mostrados en la tabla 3-8, se encontró un valor de viscosidad intrínseca de 52 para el material óptimo. Para que este valor fuese representativo se comparó con la viscosidad intrínseca de poliestireno puro, por lo que también se realizó su respectivo análisis viscosimétrico.

Para el poliestireno puro se obtuvieron los siguientes resultados:

T.Solv.(to)	1/4C(seg)	1/2C(seg)	3/4C(seg)	C(seg)
418	479	588	697	780

TABLA 3-9

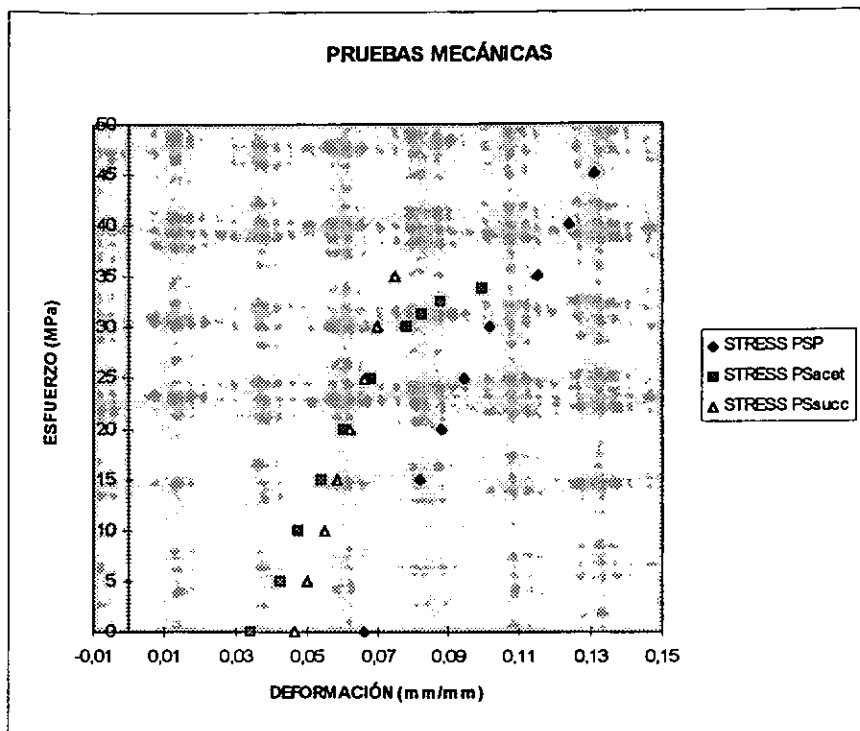
Haciendo los cálculos se encontraron los siguientes valores para viscosidad reducida:

Conc.(g/mL)	$\eta_{red}$	$\eta_{red}(\text{regresion})$
0.01	86.483	92.5954
0.0075	88.995	83.3968
0.0050	81.339	74.1982
0.0025	58.373	64.9991

TABLA 3-10

Los resultados de la tabla 3-10 nos llevaron a encontrar un valor de viscosidad intrínseca de 56 , por lo que se deduce que al introducir el anhídrido acético, el poliestireno disminuye levemente su viscosidad, provocando una mayor flexibilidad al ya no ser tan rígido. La muestra analizada mediante DSC mostró un valor de Tg de 85 °C es decir tres grados arriba del poliestireno puro.

En cuanto a las propiedades mecánicas de los materiales óptimos (acetilados y succinilados), se observa claramente que el módulo de elasticidad o módulo de Young que es una propiedad utilizada para definir la dureza o rigidez de un material disminuye en el poliestireno acetilado en mayor proporción al poliestireno succinilado, y éste a su vez respecto al psp, notándose el poliestireno modificado con anhídrido acético es menos rígido. (gráfica 3-3).



**GRAFICA 3-3**

Respecto al anhídrido succínico se realizó un diseño de experimentos similar al hecho para el poliestireno acetilado, pretendiendo encontrar las condiciones óptimas para este material, el esquema realizado se muestra en la tabla 2-11.

Estos materiales se homogeneizaron lo mejor posible y se les practicó la purificación correspondiente, posteriormente se analizaron mediante DSC encontrando las siguientes temperaturas para cada uno de ellos.

Material	DSC (°C)	Termograma
5	84,20	24
6	84,20	25
7	83,42	26
8	83,43	27

**TABLA 3-11**



Los resultados de la tabla mencionada indican que no hay aparentemente modificación al variar condiciones, sin embargo, siguiendo la misma técnica que se siguió para el poliestireno acetilado se encontraron que las condiciones óptimas eran las que muestran la siguiente tabla:

PS(g)	A.Suc.(g)	Cat.(g)	T.bar	T.cab	%RPM	Material	Termog.
9.5	0.5	0.01	160	170	50	9	28

TABLA 3-12

Quizá sea importante señalar que la reacción entre poliestireno-anhidrido succínico es mucho más lenta que cuando se trabaja con el anhidrido acético.

Bajo las condiciones óptimas se obtuvo un nuevo material succinilado, considerando a éste el mejor, por lo que se realizó su caracterización haciendo los mismos análisis que para el material acetilado óptimo.

Los resultados de su viscosimetría se presentan en las siguientes tablas:

Solv.(to)	1/4C(seg)	1/2C(seg)	3/4C(seg)	C(seg)
449	593	691	750	838

TABLA 3-13

Conc.(g/mL)	$\eta_{rel}$	$\eta_{rel}(\text{regresion})$
0.01	86.53	81.473
0.0075	89.31	95.681
0.0050	107.46	109.889
0.0025	127.84	124.097

TABLA 3-14

La viscosimetría permitió encontrar un valor de viscosidad intrínseca de 139, es decir, un valor mucho mayor que la del poliestireno puro, por lo que ahora se entiende el porqué esta reacción era mucho más lenta, ya que a medida que se efectuaba la reacción la viscosidad del material aumentaba, de tal manera que su fluidez a través del extrusor se complicaba.

Este material también se analizó por un DSC, encontrándose un valor de temperatura de 81.25 °C, las pruebas mecánicas mostraron que el material seguía siendo rígido comparado con el poliestireno, pues su módulo de Young disminuyó muy poco, por lo que seguía quebrándose fácilmente.

### **3.4 Compatibilidad de materiales modificados con Nylon.**

Al tener dos materiales modificados bajo condiciones óptimas (poliestireno acetilado, poliestireno succinilado), se decidió hacer un estudio de compatibilidad.

Este estudio consistió en hacer mezclas de poliestireno modificado con nylon a diferentes concentraciones; por estudios realizados anteriormente se llevaron a cabo los experimentos utilizando concentraciones bajas de PS modificado (0, 2%, 4%, 8%, 12%).

Las mezclas se prepararon en el extrusor, se hicieron 2 lotes de 10 g para cada material, una vez que se tenían los dos lotes de 10 g se juntaban y se pasaban una tercera vez en el extrusor, para tener una mezcla más uniforme. Las temperaturas manejadas en barril y cabezal fueron de 170/180 respectivamente, y el %RPM fue de 50.

La miscibilidad de la mezcla se corroboró mediante un análisis de DSC para cada material, pues la presencia de una sola Tg no dejó dudas sobre una completa

miscibilidad entre componentes. Las temperaturas de transición vítrea de las mezclas se mencionan inmediatamente:

PA/PSAcet.(g)	DSC(°C)	Termograma
20/0	133.83	53
19.6/0.4	129.56	29
19.2/0.8	125.89	30
18.4/1.6	127.77	31
17.6/2.4	127.77	32

TABLA 3-15

Estos resultados se compararon con valores de mezclas PA/PSAcet., en donde el PSAcet. se obtuvo vía química, el análisis de DSC mostró los siguientes resultados:

PA/PSAcet.(%)	DSC(°C)	Termograma
0.0	133.83	53
2.0	131.65	33
4.0	133.04	34
8.0	128.58	35
12	129.62	36

TABLA 3-16

Los resultados obtenidos vía química mostraron más irregularidad respecto a la mezcla donde se utilizó el PSAcet. preparado con el extrusor. Sin embargo ambos poliestirenos acetilados al ser mezclados con nylon se encontró la existencia de miscibilidad.

Para el poliestireno succinilado se realizaron mezclas bajo las mismas concentraciones:

PA/PSSucc.(%)	DSC(°C)	Termograma
0.0	133.83	53
2.0	129.22	37
4.0	130.33	38
8.0	128.88	39
12	128.21	40

TABLA 3-17

En este caso se observó que a medida que se aumentaba la concentración de PS modificado, hay una disminución en la Tg del nylon puro, y nuevamente se comprobó que existía miscibilidad en la mezcla, pues la aparición de una sola Tg así lo indicó.

Para tener un estudio más completo de comparación se hicieron mezclas de poliestirenos modificados vía química con poliamida, las concentraciones manejadas fueron las mismas de los materiales modificados a través del proceso reactivo.

Todas las muestras se analizaron por DSC, y a continuación se presentan los resultados:

PA/PSSulf.(%)	DSC(°C)	Termograma
0.0	133.83	53
2.0	128.18	---
4.0	128.56	41
8.0	130.06	42
12	130.16	43

TABLA 3-18

Para la mezcla con poliestireno sulfonado se observó un efecto diferente a medida que se aumentaba la concentración respecto a la mezcla realizada con

PSSucc., sin embargo siempre parece haber un límite de concentración en donde ya no hay modificación de Tg de la mezcla.

Para las mezclas realizadas entre la poliamida y el poliestireno carboxilado se encontraron los siguientes resultados:

PA/PSCarb.(%)	DSC(°C)	Termograma
0.0	133.83	53
2.0	130.73	49
4.0	132.20	50
8.0	127.85	51
12	132.12	52

TABLA 3-19

Analizando estos resultados se encuentra más difícil hacer un juicio sobre el efecto del % de concentración utilizado, ya que los números obtenidos no siguieron una secuencia lógica.

Finalmente se hizo una mezcla entre la poliamida y PS funcionalizado con anhídrido maleico, las mezclas recibieron un análisis de DSC con los siguientes resultados:

PA/PSAM(%)	DSC(°C)	Termograma
0.0	133.83	53
2.0	130.97	45
4.0	132.10	46
8.0	131.81	47
12	130.24	48

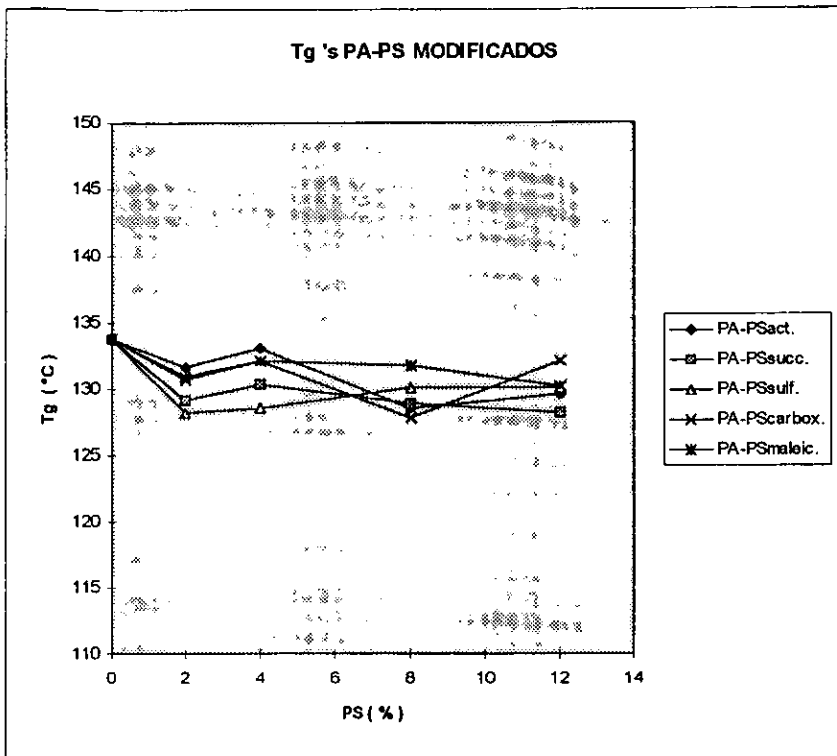
TABLA 3-20

Haciendo un análisis de todos los sistemas de mezclas, se observa que en todos el poliestireno modificado es compatible con la poliamida, pues en ningún caso se encontraron dos valores de Tg que indicaran la presencia de dos fases, así como también se observó que generalmente a medida que se aumenta la concentración de PS modificado se disminuye el valor de Tg del nylon puro.

Otra manera de comprobar lo anterior es a través de la prueba de Molau, la cual es una prueba cualitativa que nos indica la presencia de moléculas de poliamida (nylon) injertada en otra cadena polimérica, la cual debe ser insoluble en ácido fórmico (ABS, SBR, PE, PP, PS, etc.).

Esta prueba consiste en disolver la mezcla en ácido fórmico a baja concentración de polímero. Como el nylon es completamente soluble y el otro polímero (en nuestro caso PS) es insoluble, la presencia de turbiedad en la solución nos indican que existen moléculas de nylon injertadas en el PS. Lo anterior es debido a que las moléculas injertadas de nylon en la matriz de PS permanecen en suspensión y le provoca la apariencia turbia a la solución. Sin embargo esta técnica no fue puesta en práctica, ya que el DSC fue suficiente para observar la miscibilidad de las mezclas. A continuación se presenta la gráfica 3-4, donde se observa el efecto de los diferentes poliestirenos funcionalizados sobre la poliamida, cuya Tg es de 133 °C.

GRAFICA 3-4



Es importante decir que en la literatura se ha descrito el estudio de diversas mezclas utilizando como compatibilizantes poliestirenos funcionalizados obteniendo resultados favorables.

Ide<sup>48</sup> realizó la mezcla entre nylon 6 y un copolímero de estireno-ácido metacrílico, y encontró que los grupos amina terminal de nylon 6 reaccionaban con el grupo funcional del ácido, lo que provocó una mayor dispersión entre los componentes.

Esta reacción la verificó realizando una extracción soxhlet utilizando xileno para extraer el PS libre.

Sullivan<sup>49</sup> efectuó mezclas de poliamida amorfa (zytel 330) con poliestireno modificado con grupos sulfonilo (2.29%, 5.49%), y observó que la introducción de mayores cantidades de grupo funcional mejoraba la compatibilidad de la mezcla PS/PA, lo cual según el autor, podía deberse a interacciones de puente de hidrógeno entre los grupos amina y los grupos sulfonilo, incrementando así la adhesión interfacial entre los dos polímeros.

Debido a esto se plantea la posibilidad de que existen interacciones físicas (como puente de hidrógeno), e interacciones químicas (reacción entre la amina terminal y el grupo acetilo, succinilo), que aumentarían la dispersión entre los polímeros.

El análisis térmico de estas mezclas reveló que a medida que aumentaba la dispersión, se observaba un desplazamiento en las Tg's de los componentes puros, lo cual se debe a la presencia de interacciones entre las fases de los polímeros, y cuando la dispersión es completa se obtiene una Tg cercana a la de la poliamida como lo describe Sullivan.

Así mismo la calorimetría diferencial de barrido de las mezclas mostró que en las cantidades de PS modificado utilizado, bastó para tener miscibilidad, ya que de haberse presentado dos Tg's, se necesitaría agregar más material funcionalizado. Lo que se esperaría es que en el caso del poliestireno acetilado y el poliestireno succinilado, éste último requiriera una mayor cantidad de material dentro de la mezcla, ya que el poliestireno acetilado contiene un mayor número de grupos carbonilo provenientes de la cetona, mientras que el PSSucc. sólo tiene los grupos carbonilo de la cetona provenientes del mismo grupo succinilo.



### 3.5 Análisis Económico.

A continuación se presenta un estimado económico preliminar de los poliestirenos funcionalizados, tomando en cuenta el costo de la materia prima y la recuperación de los disolventes. La evaluación económica se hizo suponiendo un escalamiento para obtener 100 g de polímero y los precios utilizados son los reportados en el manual Sigma de 1997<sup>50</sup>.

#### 3.5.1 Análisis Económico para Poliestireno Acetilado.

La evaluación económica de este polímero tomó como base las cantidades mencionadas para la realización del material 24 (valores óptimos), suponiendo un 80% de recuperación de los disolventes (tolueno y metanol).

Sustancia	Cantidad	Precio	Total(USD)
PS	0.100Kg	1.5USD/Kg	0.1500
AlCl <sub>3</sub>	0.0001Kg	3.2USD/Kg	0.00032
A.Acet.	0.0093L	4.2USD/L	0.03890
			0.1892 USD

TABLA 3-21

Por lo que el precio del poliestireno acetilado es de 1.89 USD/Kg, considerando que pueden recuperarse en su totalidad los disolventes.

Sin embargo considerando una recuperación del 80% de los disolventes se tiene lo siguiente:

Sustancia	Cantidad	Precio	Total(USD)
Metanol	0.200 L	2.5USD/L	0.50
Tolueno	0.200 L	1.1USD/L	0.22
			0.72 USD

TABLA 3-22

De acuerdo a lo anterior el precio de nuestro polímero es:

$$1.89 \text{ USD/Kg} + 7.2 \text{ USD/Kg} = 9 \text{ USD/Kg}$$

### 3.5.2 Análisis Económico para Poliestireno Succinilado.

Para calcular el costo en la preparación del Poliestireno Succinilado se tomaron como base las cantidades con las que se realizó el material 9.(tabla 3-12)

Sustancia	Cantidad	Precio	Total(USD)
PS	0.100Kg	1.5USD/Kg	0.1500
AlCl <sub>3</sub>	0.0001Kg	3.2USD/Kg	0.00032
A.Succ.	0.005Kg	2.7USD/Kg	0.01365
			0.1640 USD

TABLA 3-23

Como se observa el precio del poliestireno Succinilado es de 1.64 USD/Kg, considerando que los disolventes podrían recuperarse totalmente.

Pero si se considera la recuperación de los disolventes:

Sustancia	Cantidad	Precio	Total(USD)
Cloroformo	0.200 L	3.5USD/L	0.6975
Metanol	0.200 L	2.5USD/L	0.5000
			1.1975 USD

TABLA 3-24

Por lo que el precio del poliestireno succinilado tomando en cuenta la recuperación realizada en el laboratorio es de:

$$1.64 \text{ USD/Kg} + 11.92 \text{ USD/Kg} = 14 \text{ USD/Kg}$$

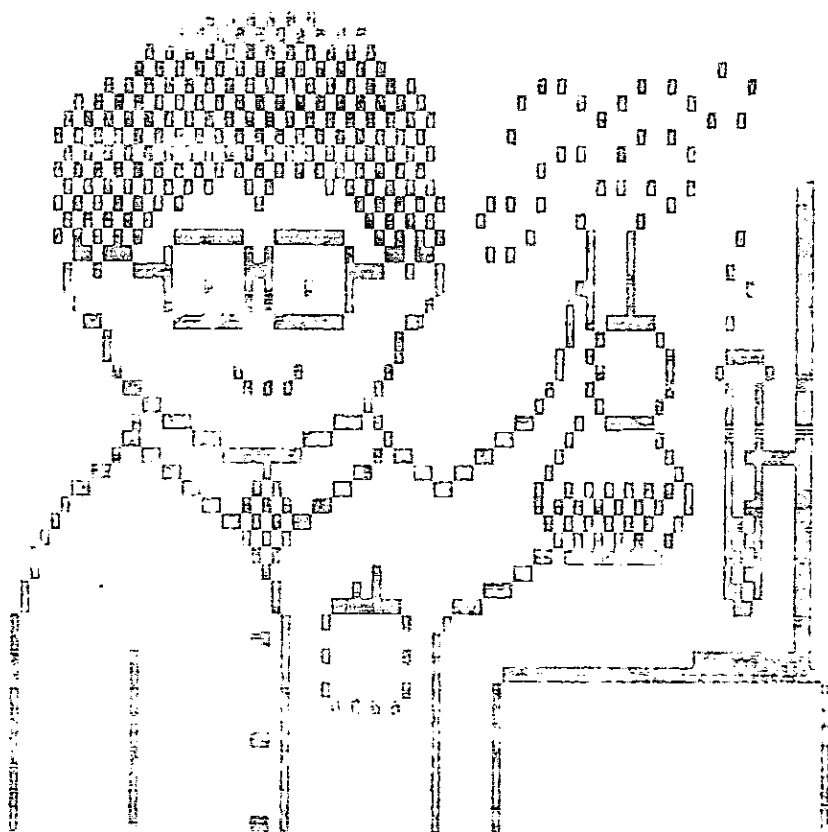
Comparando estos precios, puede preverse que si ambos polímeros fueran igualmente eficientes en la compatibilización de mezclas, el poliestireno acetilado podría ser industrialmente más económico.

### 3.6 Tendencia al futuro.

La única generalización certera que se puede hacer es que la industria de los polímeros continuará creciendo con mayor rapidez que la economía en general y que cada vez dependerá en mayor grado de materiales totalmente sintéticos. Es un poco más arriesgado decir que el consumo de plásticos se tiene que nivelar en los próximos años porque las extrapolaciones de las tendencias actuales conducirán para el año 2000 a un consumo per cápita (en los E.U) de 500 Kg/año de plásticos. Por otra parte, el uso creciente de los plásticos en los automóviles y en las casas podría hacer que se superara ese consumo. Otro aspecto de la ciencia y de la tecnología de los polímeros es el control creciente de la estructura química de los mismos, lo que podría llevar a aplicaciones completamente nuevas en los campos de la biología y la medicina.

# CAPITULO 4

## CONCLUSIONES



## **CAPITULO 4.**

### **4. Conclusiones y Recomendaciones.**

- Los métodos de obtención de los poliestirenos funcionalizados a través del anhídrido acético y succínico vía extrusión reactiva son económicamente viables, por lo que pueden aplicarse industrialmente.

- Dadas las condiciones planteadas y experimentadas, no se logró cuantificar la injercción de anhídrido en poliestireno, ya que posiblemente la cantidad injertada sea tan pequeña que no se detectó por técnicas simples, por lo que se recomienda el uso de una técnica más sofisticada como lo es un análisis elemental a pesar de su costo y el tiempo perdido.

- El aumento de temperatura para la reacción de succinilación incrementa la degradación del polímero y por ello, solo se logra una funcionalización pequeña.

- Para la reacción de acetilación, al incrementar la temperatura por ser una reacción exotérmica hay pérdida del anhídrido acético por evaporación.

- El aumento en el número de grupos funcionales por gramo de polímero incrementa la temperatura de transición vítrea.

-Un eficiente mezclado aumenta el nivel de injercción, sin embargo, para lograr dicho mezclado se recomienda el uso de un extrusor de doble husillo o husillo simple, y no uno de barril.

- Para la reacción de succinilación se recomienda realizar un estudio con diferentes catalizadores con el fin de mejorar la funcionalización y disminuir la degradación.
- La hidratación de los anhídridos resta eficiencia a la reacción, ya que la presencia de humedad influye directamente sobre la rapidez de la reacción para las acilaciones de Friedel-Crafts, por lo que es necesario que el sistema de extrusión esté completamente cerrado.
- Para las reacciones de acetilación y succinilación hubo injercción pero en muy baja cantidad, lo que hace imposible su cuantificación por IR.
- El grado de funcionalización depende principalmente de las condiciones de reacción, siendo determinante la homogeneidad de la mezcla.
- Se analizaron el comportamiento de mezclas de PA/PSAcet., PA/PSSucc., PA/PSSulf., PA/PSCarb., y PA/PSAnh.Maleico, mediante un análisis de DSC, y se determinó que todas son miscibles en todas proporciones.
- Los poliestirenos funcionalizados con grupos acetilo, succinilo, carboxilo, sulfonilo, pueden servir como agentes dispersantes en mezclas nylon-poliestireno.
- El aumento en la cantidad de catalizador para las reacciones de acetilación y succinilación varía significativamente la estructura interna del material.
- Trabajar con concentraciones pequeñas de los anhídridos durante la funcionalización provoca una mayor degradación del polímero, que cuando se trabaja a concentraciones mayores, trabajar a concentraciones muy altas conlleva otros problemas como: menores eficiencias de injercción y equipos de seguridad más sofisticados.

- Sería conveniente efectuar una caracterización mecánica y térmica completa de cada una de las mezclas de nylon-poliestireno funcionalizado, con el fin de hacer más evidentes las ventajas entre los distintos compatibilizantes y determinar las posibles aplicaciones para estos materiales.

# BIBLIOGRAFIA





## 5. Bibliografía.

- 1.- N. G. Gaylor and M. K. Mishra, *J. Polym. Sci, Polym. Lett.* , 21, 23-30, (1983).
- 2.- N. G. Gaylor and M. Mehta, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 20, 481, (1982).
- 3.- C. Tzoganakis, *Advances in polymer Technology*, vol. 9, No. 4, 321-330, (1989).
- 4.- H. Mark and N. Bikales, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, "Reactive Extrusion", vol. 14, 169-189, John Wiley and Sons.
- 5.- Ramos C., "Ingeniería de los Materiales Plásticos", Ediciones Díaz de Santos, S.A., Madrid, España, (1988).
- 6.- Vilchis R., "Primera fase del estudio de producción de Bencidín Bismaleimida para la funcionalización de polímeros"., Tesis, Fac. Química, UNAM, (1993).
- 7.- Propuesta de Macroproyecto: "Funcionalización de Polímeros para Aleaciones con Plásticos de Ingeniería Vía Extrusión Reactiva.", CONACyT, Septiembre, (1990).
- 8.- Manson J., "Polymer Blends and Composites", ed. plenium Press, N.Y., (1977).
- 9.- Fox D. W., "Compatibility", Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 3, Ed. J. Wiley and Sons, N.Y., (1982).
- 10.- Aoki Y., *Macromolecules*, 21, 1277, (1988).
- 11.- Kressler J., *Polymer*, 29, 686, (1988).

- 12.- Kim J. H., Barlow J. W., *J. Polymer. Sci.*, 27, 223-244, (1989).
- 13.- Triacca V., *Polymer*, 32, 1401, (1991).
- 14.- Levi S. and Carley J., "Plastics extrusion technology handbook", Ed. Industrial Press Inc., 2a edición, N.Y., (1989).
- 15.- Akelan A., "Funcionalized Polymers and their Applications", Ed. Chapman and Hall, 1a edición, London, (1990).
- 16.- Koschwitz J. Y., "Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Ed. J. Wiley and Sons, N.Y., (1990).
- 17.- Labana S., "Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers", Ed. Academic Press Inc. N.Y. (1977).
- 18.- Letsinger R. L., Kornet M. J., Mahadeven V. y Jerina D. M., *J. Am. Chem Soc.*, 86, 5163, (1964).
- 19.- Van Dyke R. E. y Crawford H. E., *J. Am. Soc.*, 73, 2018, (1951).
- 20.- Blankburn G. M., Brown M. J. y Harris M. R., *J. Chem.Soc.*, 676, (1969).
- 21.- Morrison R. T. y Boyd R. N., "Química Orgánica", Ed, Sitesa, México, (1987).
- 22.- Fyles T. M. y Leznoff C. C., *Can. J. Chem.*, 54, 935, (1976).
- 23.- Nemes S., Borbely J., Borda J. y Kelen T., *Polymer Bull*, 27, 2, (1991).

- 24.- Ramírez E., "Poliestirenos Aminados y Carboxilados, Compatibilizantes de mezclas de polímeros, Síntesis y Caracterización", Tesis Facultad de Química, UNAM, (1993).
- 25.- Niwa M., Hayashi T. y Yagyu T., *Sci. Eng. Rev.*, Doshisha Univ., 26, 2, (1985).
- 26.- Brockman N. L. y Einsenberg A. E., *J. Polym. Sci. Polymer Chem.*, 21, 3563, (1983).
- 27.- O' Brien R., Chon T. y Rieke R. D., *J. Org. Chem.*, 57, 2667, (1992).
- 28.- Tomita H. y Register R., *Macromolecules*, 26, 2791, (1973).
- 29.- *Polymer: Polymer Characterization and Analysis*, Editor: Jacqueline I. Kroshwitz, USA, (1990) .
- 30.- People, J. A., Schneider, W. G., Berntein, H. J. "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc-Graw Hill, New York, (1959).
- 31.- Rodríguez, Ferdinand. "Principios de sistemas de polímeros", Ed. El manual moderno, México, (1984).
- 32.- Abregam, A., "The principles of magnetic resonance", Oxford, N.Y., (1961).
- 33.- Harris, R. K., Mann, B. E., "NMR and Periodic Table", Academic Press, London, (1978).
- 34.- J.J. Crevecoeur, H. J. Mencer, A. H. Hogt, *Polymer*, vol. 36, No. 4, 753-757, (1995).
- 35.- D. Gilmore, J. Kirkpatrick, ANTEC'90, 1228-1233, (1990).

- 36.- André H. H., *Compalloy'90*, 181-193, (1990).
- 37.- Byung Kyu Kim, Sang Jin Park, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 43, 357-363, (1991).
- 38.- O. Laguna, J. Taranco, *Revista de Plásticos Modernos*, No. 398, (1989).
- 39.- O. Laguna, J. Taranco, *Revista de Plásticos Modernos*, No. 390, (1988).
- 40.- Won Ho Jo, Hong Gyun Kim, *Polymer Journal*, vol. 25, No. 10, 1023-1031, (1993).
- 41.- Zhen-Guo, Bern Lauke, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 57, 679-685, (1995).
- 42.- K. J. Ganzeveld, L. P. B. M. Janssen, *Polymer Engineering and Science*, vol. 32, No. 7, 467-474, (1992).
- 43.- Won Ho Jo, Dong Park, *Polymer*, vol. 37, No. 9, 1709-1714, (1996).
- 44.- Inha Park, J. W. Barlow, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 30, 1021-1033, (1993).
- 45.- Norman G. Gaylord, *Chem Tech*, 435-440, Julio, (1989).
- 46.- FEng-Chin Chang, Yih-Chyun Hwu, *Polymer Engineering and Science*, vol. 31, No. 21, 1509-1519, (1991).
- 47.- J. R. Campbell, *Polymer Engineering and Science*, vol. 30, No. 17, 1056-1062, (1990).

- 48.- Ide F. y Hasegawa A., J. Appl. Polym. Sci., vol. 18,963, (1974).
- 49.- Sullivan M. y Weiss R., Polym. Eng. Sci., vol. 32, No. 8 ,517, (1992).
- 50.- SIGMA, Biochemicals and Reagents for Life Science Research, (1997).
- 51.- Rodríguez V. Oscar, y Gascón G. María., "Succinil y Carboxil Poliestirenos, Síntesis Cinética y Escalamiento", Tesis, Facultad de Química UNAM, (1994).
- 52.- Polymer Processing Institute, "Reactive Extrusion, Principles and Practice"., Edited by M. Xanthos, Oxford Univ. Press, (1992).
- 53.- Ortiz Alba, Emilio, Estudio comparativo de nuevos iniciadores y coagentes empleados en la injercción de Anhídrido maleico sobre polipropileno isotáctico al estado fundido, Facultad de Química, UNAM, 1993.
- 54.- Taguchi, Genichi, " Quality engineering, Methodology and Application", American Supplier Institute, Inc., Center for Taguchi Methods, Detroit, 1984.

# APENDICES



## APENDICE 1.

### PROCEDIMIENTO DE ANALISIS VISCOSIMETRICO.

Las pruebas de viscosimetría se llevaron a cabo en viscosímetros capilares tipo Ostwald, sumergido en un baño a temperatura controlada. El tiempo de escurrimiento se mide mediante un cronómetro.

Es muy importante conservar la temperatura del baño con variaciones máximas de 0.05 °C y asegurarse que el viscosímetro esté colocado en forma totalmente vertical.

La forma de realizar las medidas es la siguiente: se pesa un gramo de la muestra en un matraz aforado de 100 mL, se agregan aproximadamente 50mL del disolvente, se somete a agitación hasta disolución completa, se afora a la marca con disolvente y de esta solución que se denomina "C", se preparan las siguientes disoluciones:

	Solución
25 mL de solución C/2 + 25 mL de Solución C	3C/4
50 mL de solución C + 50 mL de disolvente	C/2
25 mL de solución C/2 + 25 mL de disolvente	C/4

Es recomendable filtrar la solución C antes de aforar con objeto de eliminar cualquier material extraño que no se haya disuelto. Se pasan sucesivamente las soluciones al viscosímetro para leer el tiempo de escurrimiento de cada una de ellas en segundos, comenzando por el solvente puro ( $t_0$ ).

Cada una de las disoluciones incluyendo el disolvente se hace subir por medio de una pera de hule a través del bulbo hasta que rebase la marca se toma el tiempo de escurrimiento. Se repite la operación hasta obtener lecturas constantes con el cronómetro.

Para encontrar la viscosidad reducida se utiliza la siguiente fórmula:

$$\eta_{red} = \frac{t_s - t_o}{C}$$

Posteriormente se hace una gráfica de viscosidad reducida contra concentración, cuya ordenada al origen será la viscosidad intrínseca de el polímero (figura A).



## APENDICE 2.

### ESPECTROS DE INFRARROJO.

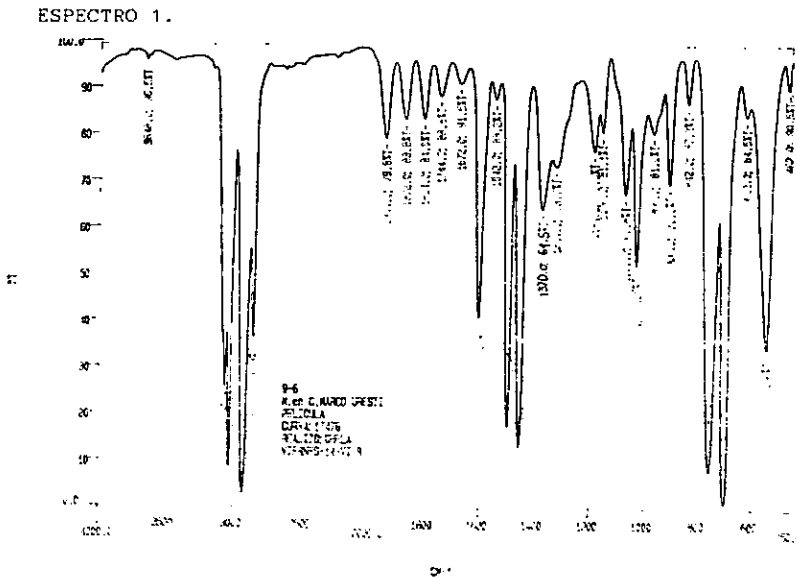
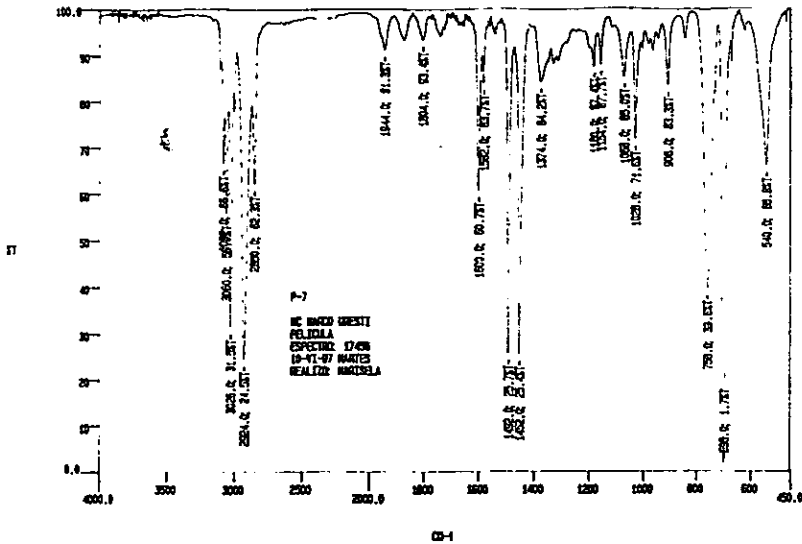
#### POLIESTIRENO ACETILADO.

MATERIAL	ESPECTRO
1-----	1
2-----	2
3-----	3
4-----	4
5-----	5
6-----	6
7-----	7
8*-----	8 Y 9
9*-----	10 Y 11
10-----	12
11-----	13
12-----	14
13-----	15
14*-----	16, 17 Y 18
15*-----	19, 20 Y 21
16-----	22
17-----	23
18-----	24
19-----	25
ÚLTIMO*-----	26, 27
PSPE-----	28
PSP*-----	29, 30
ÓPTIMO-----	35

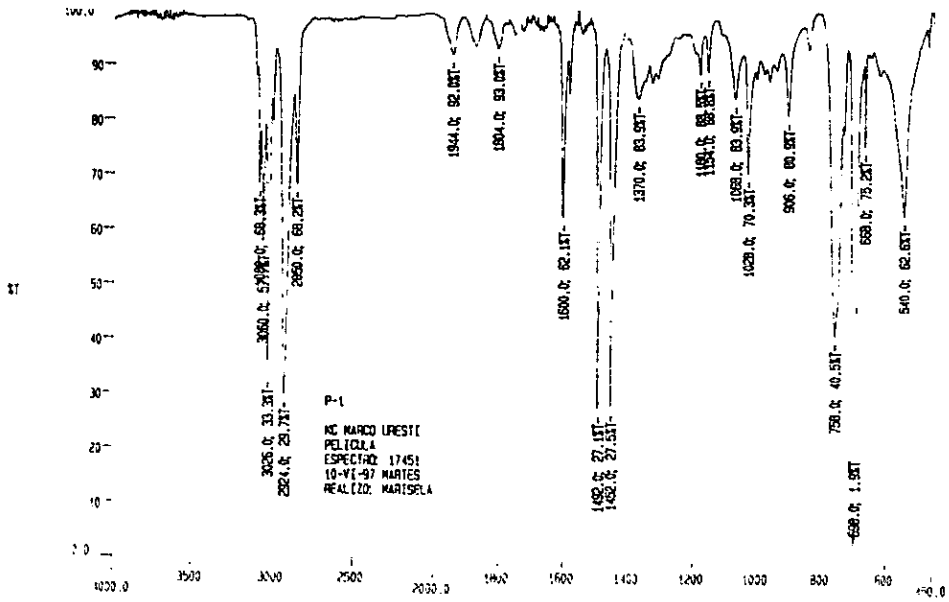
#### POLIESTIRENO SUCCINILADO.

MATERIAL	ESPECTRO
1-----	31
2-----	32
3-----	33
4-----	34

\* Para estos materiales se realizaron diferentes espectros, algunos de banda ancha, otros de banda delgada, o se obtuvieron los espectros tanto en % T y % A.

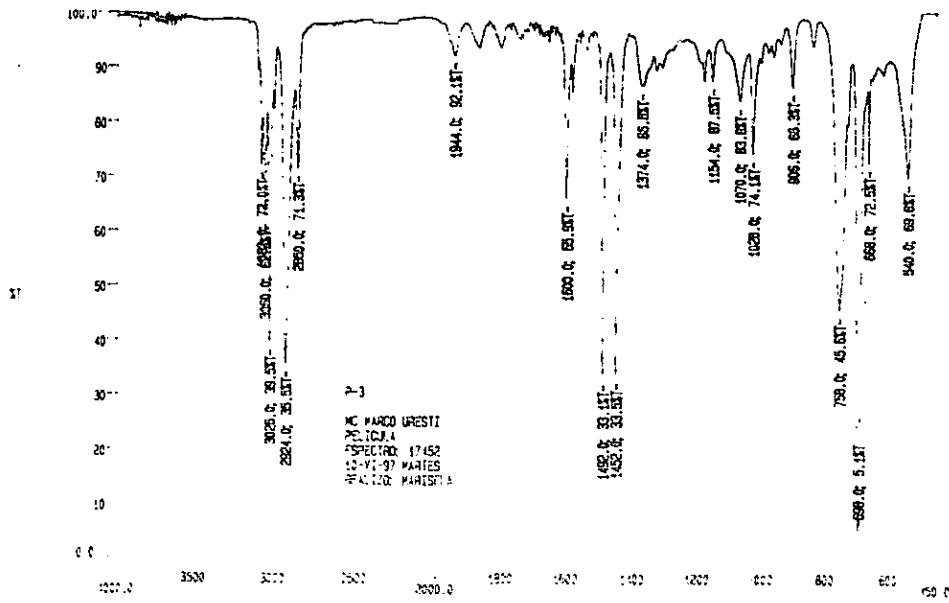


ESPECTRO 2.



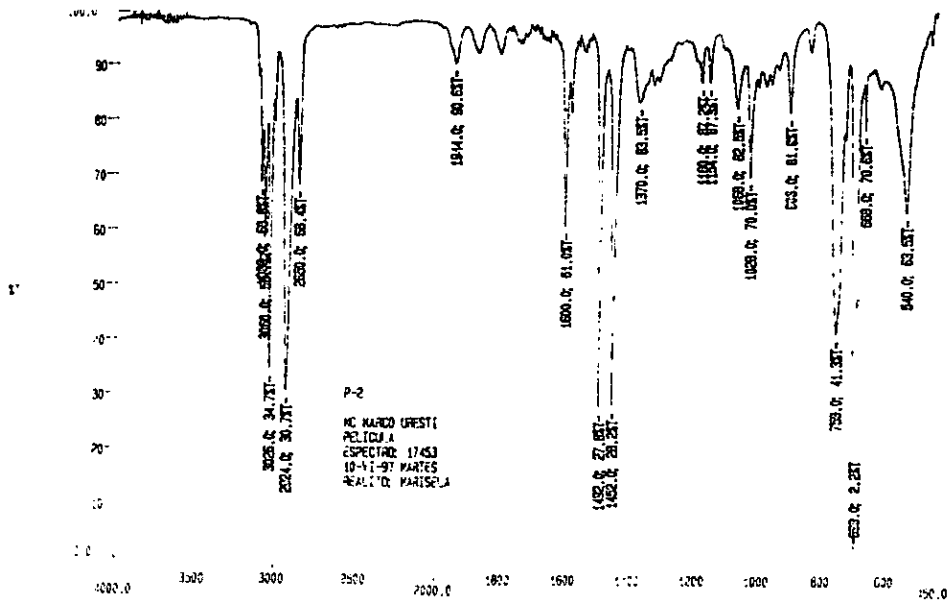
CM-1

ESPECTRO 3

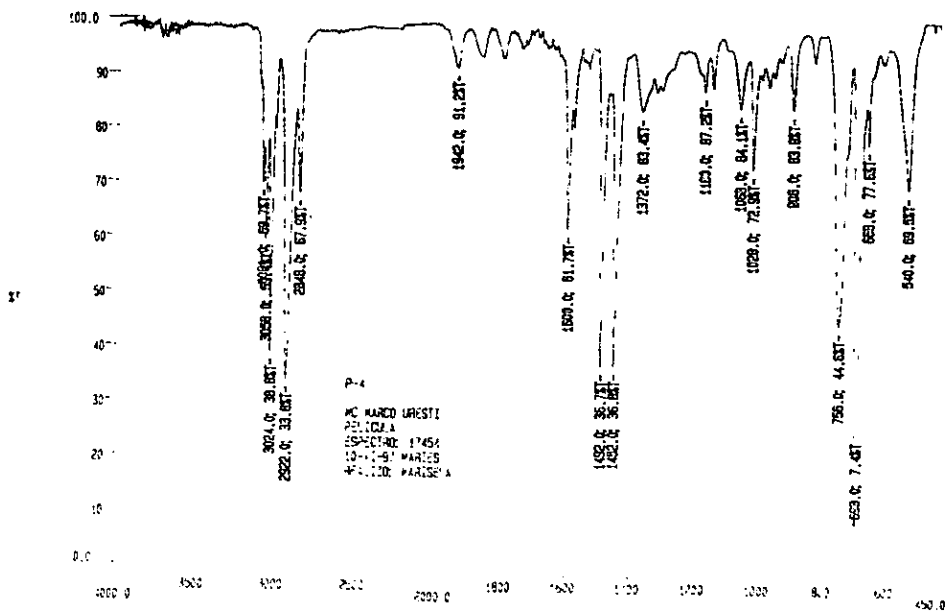


CM-1

ESPECTRO 4

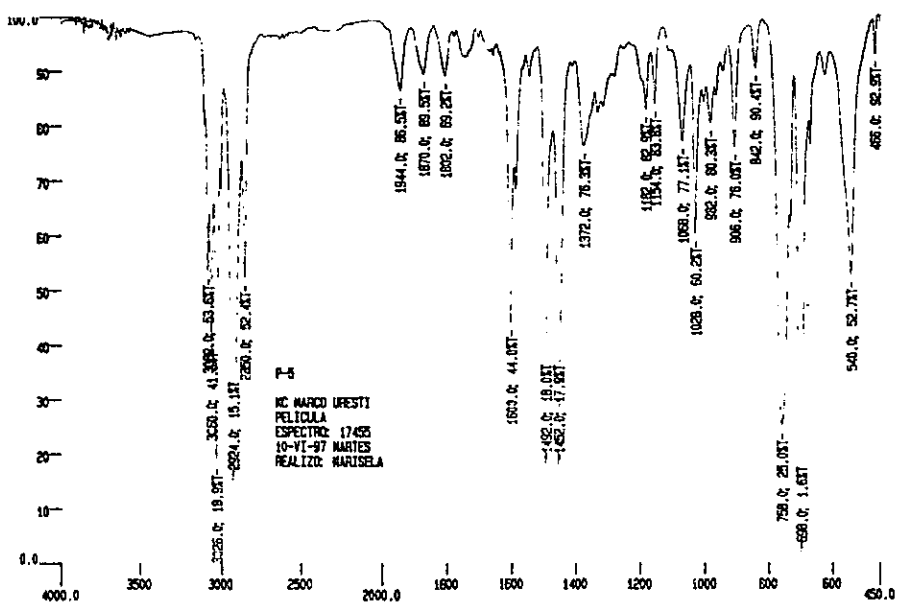


ESPECTRO 5



ESPECTRO 6

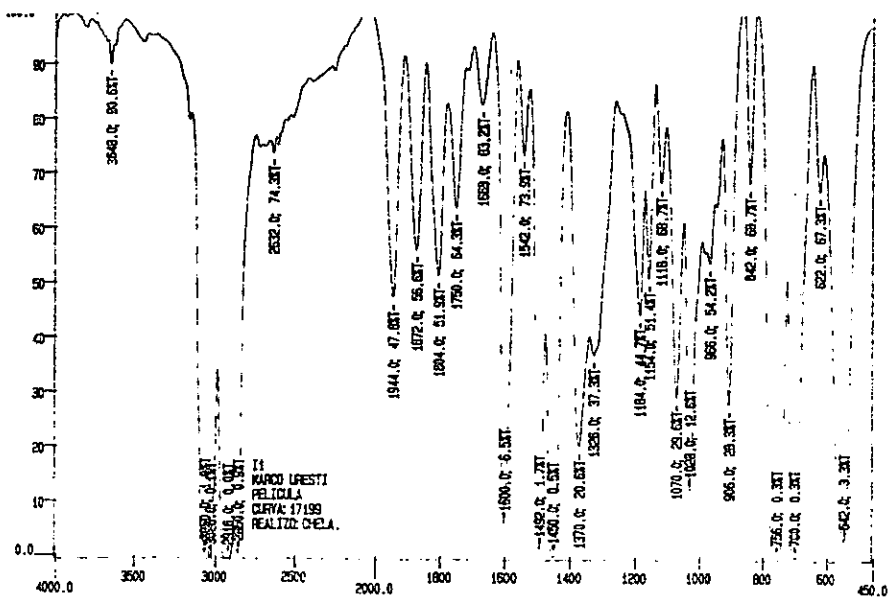
BT



Q-1

ESPECTRO 7

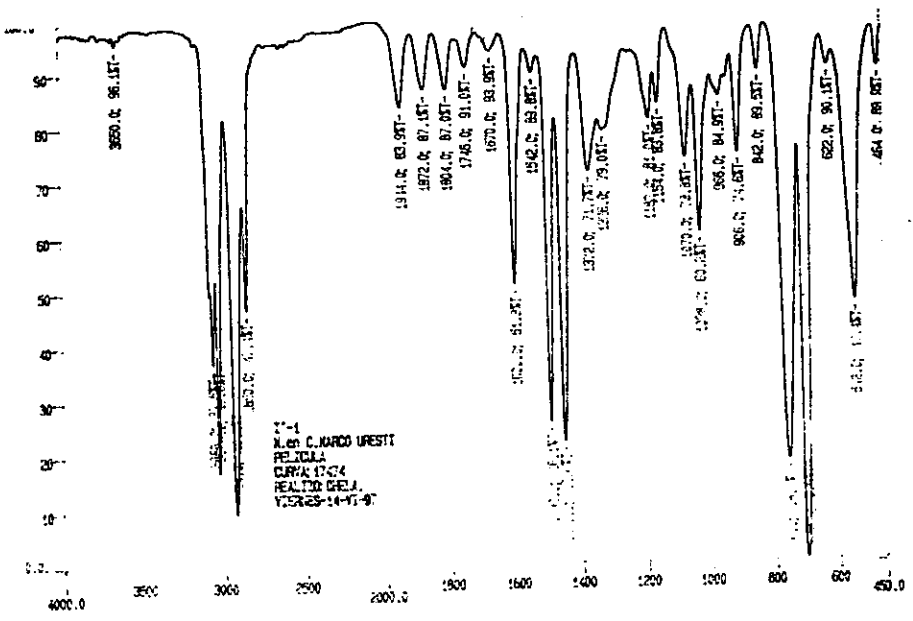
BT



Q-1

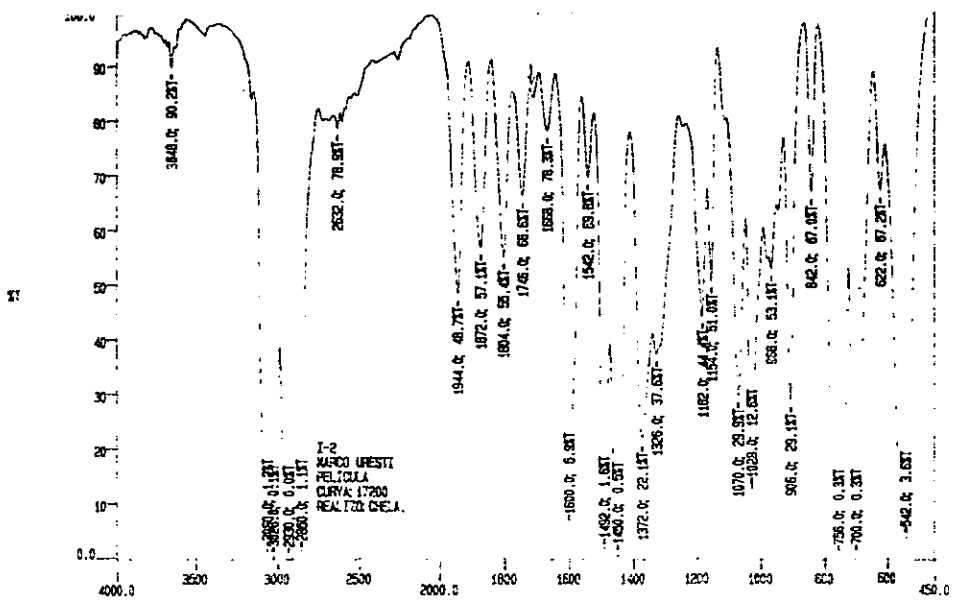
ESPECTRO 8

21



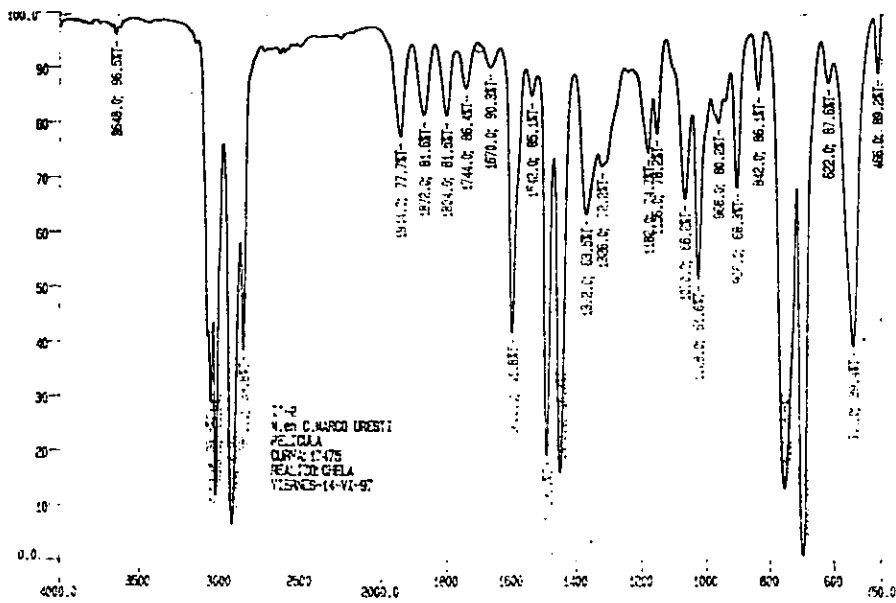
OK-1

ESPECTRO 9

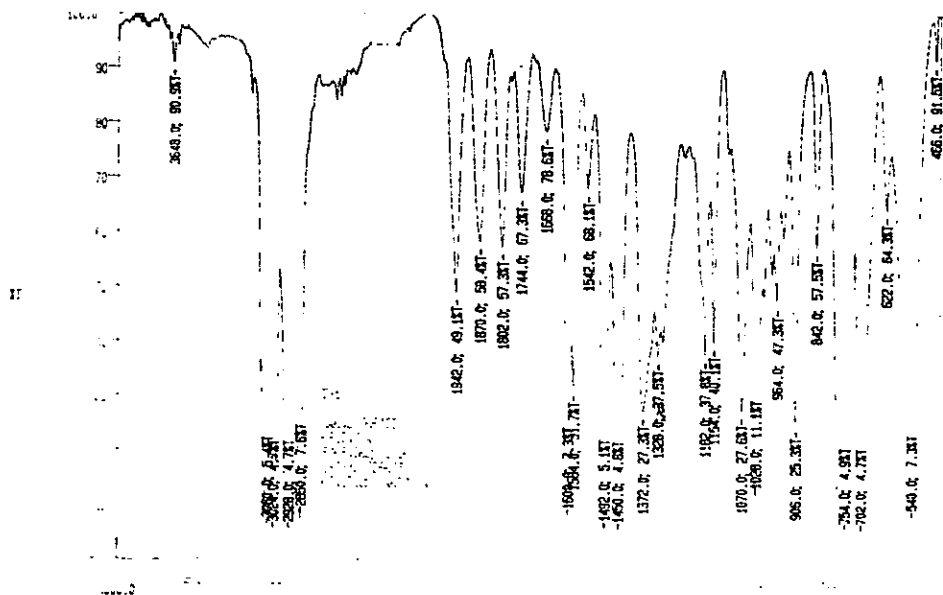


OK-1

ESPECTRO 10

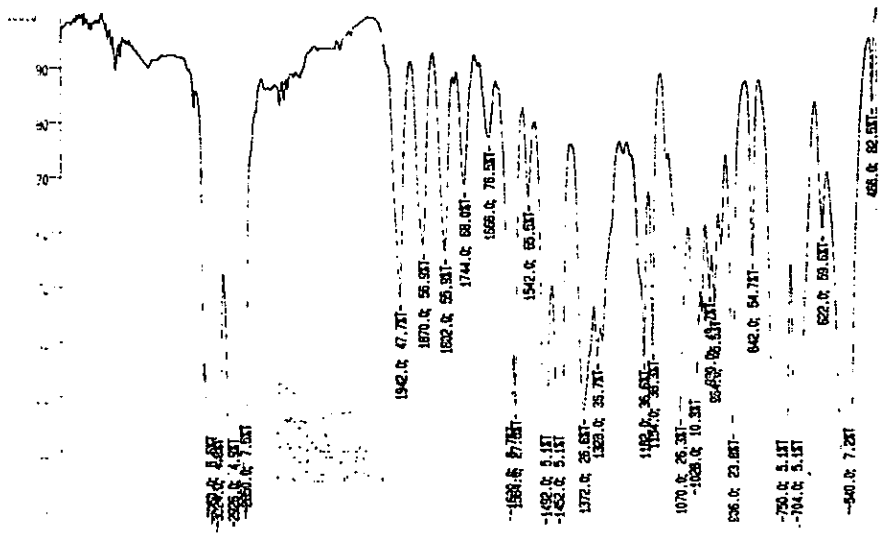


ESPECTRO 11



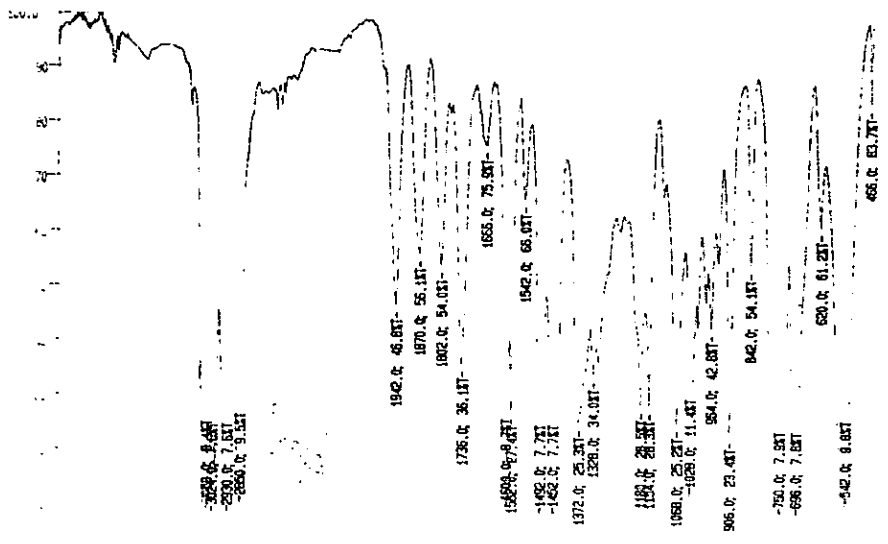
ESPECTRO 12

71



ESPECTRO 13

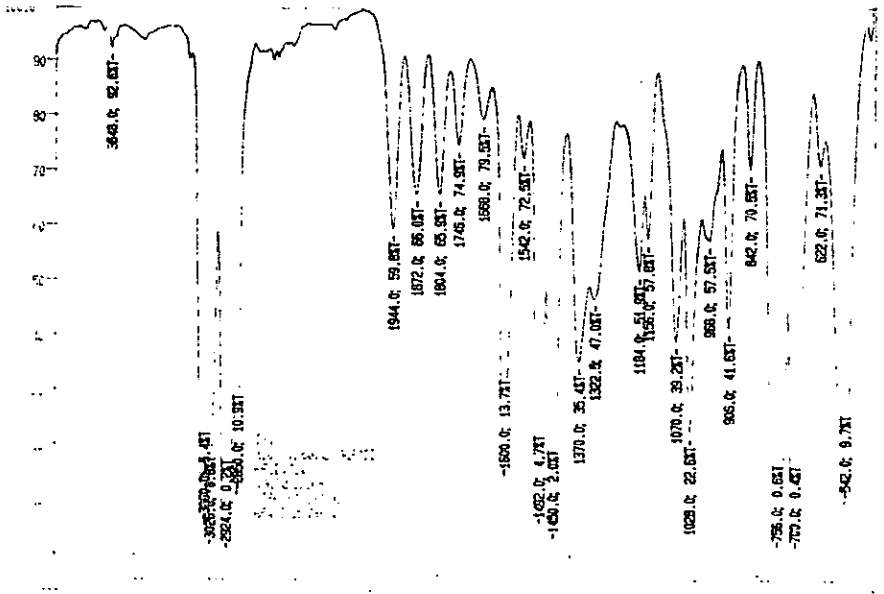
71



ESPECTRO 14

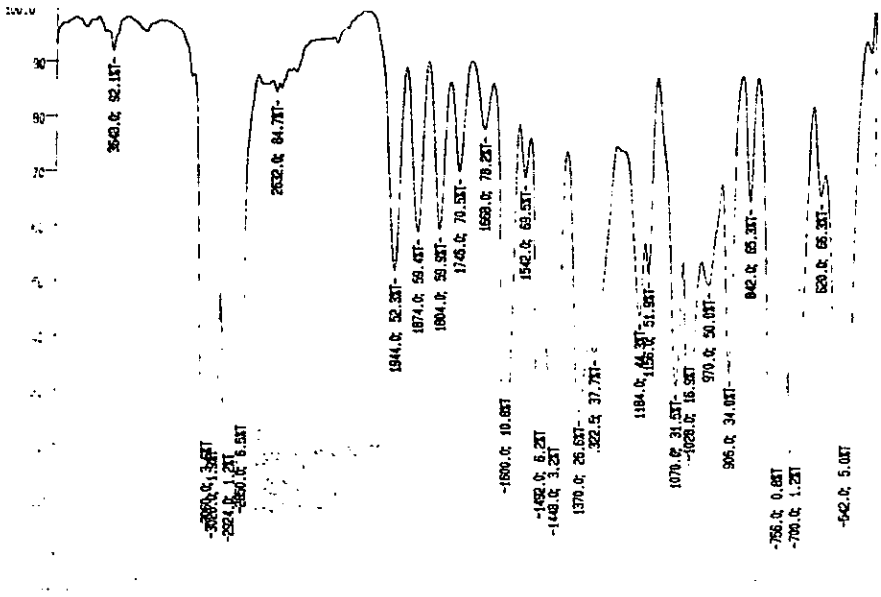


71



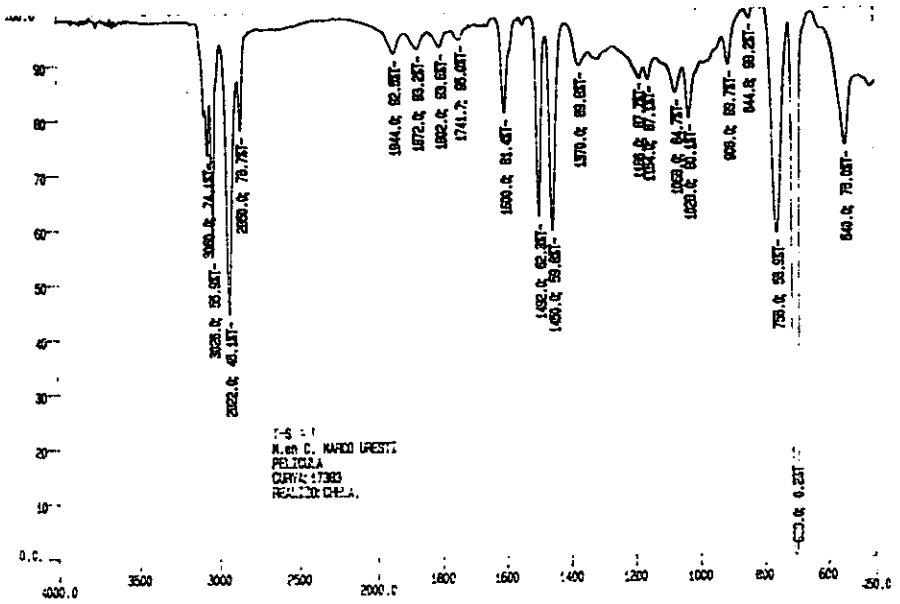
ESPECTRO 15

71



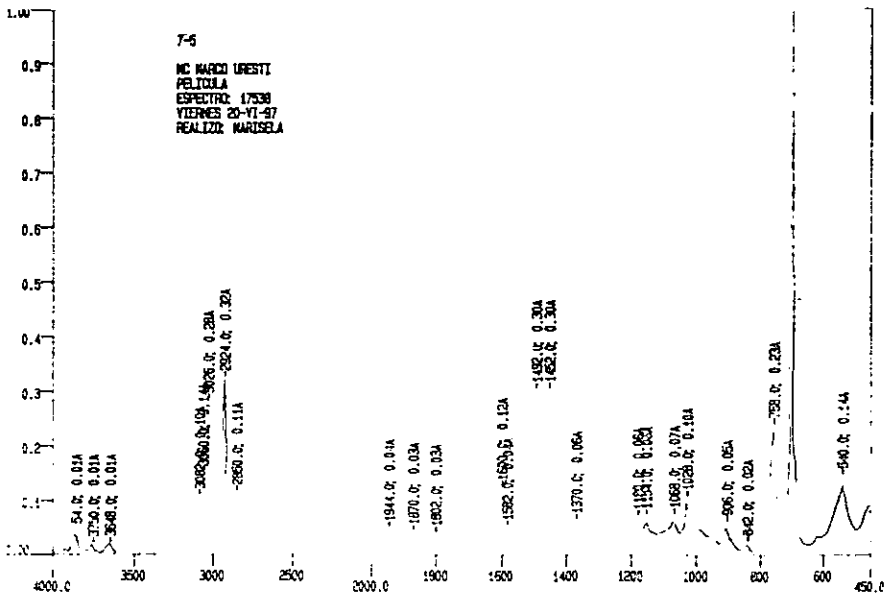
ESPECTRO 16

11



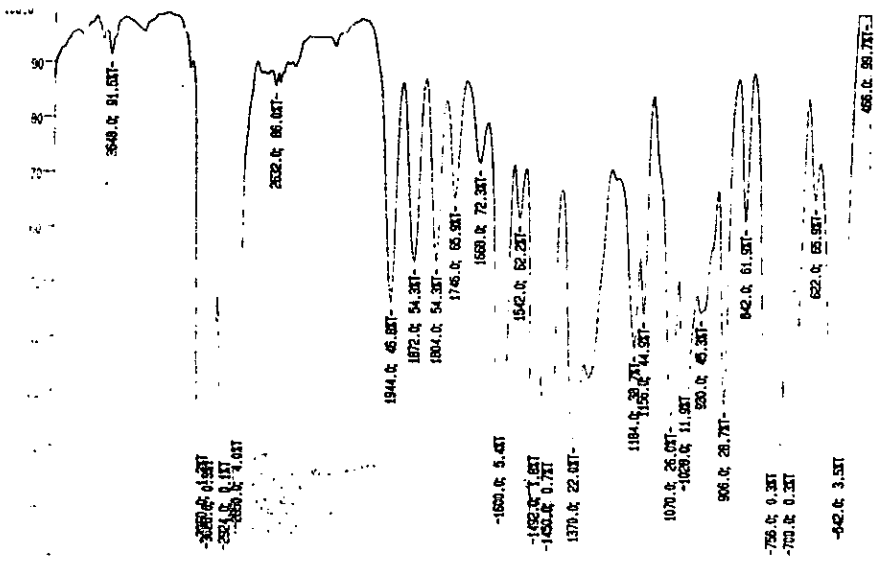
CP-1

ESPECTRO 17



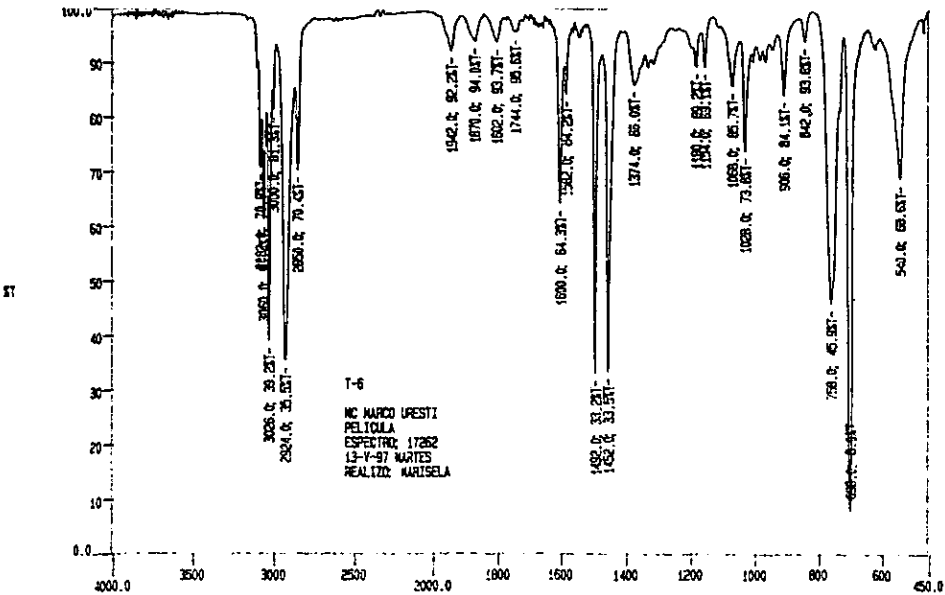
CP-1

ESPECTRO 18



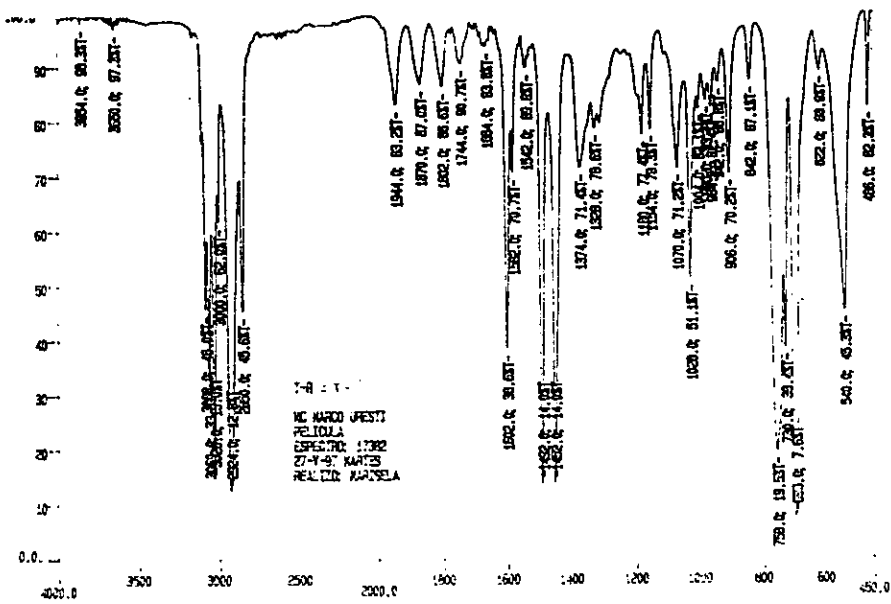
0-1

ESPECTRO 19

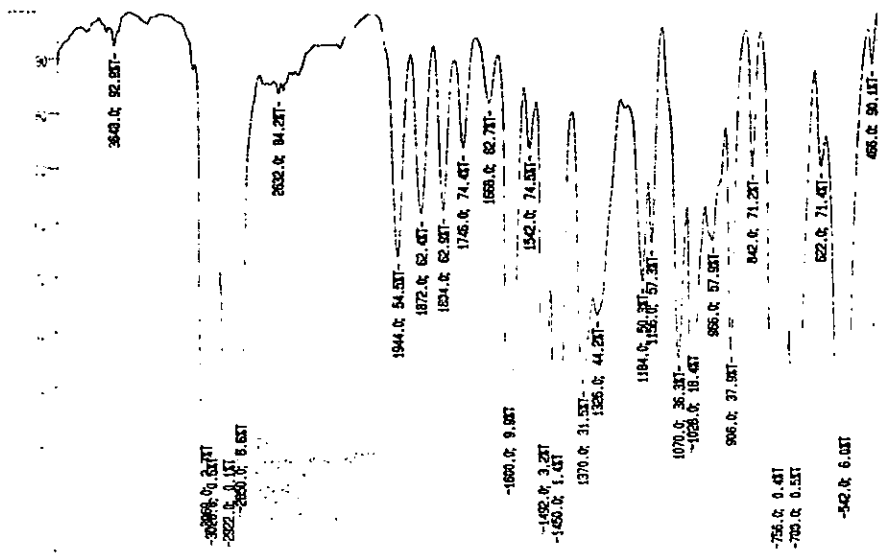


0-1

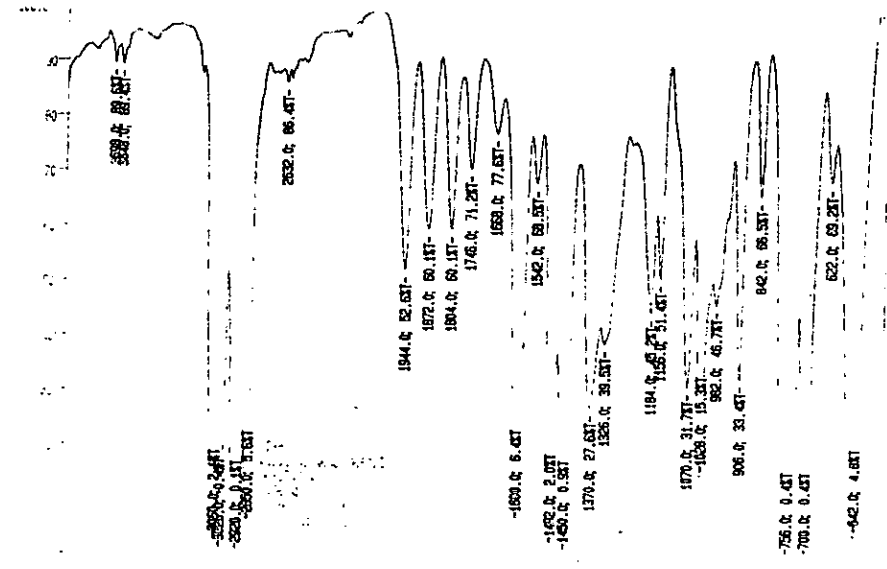
ESPECTRO 20



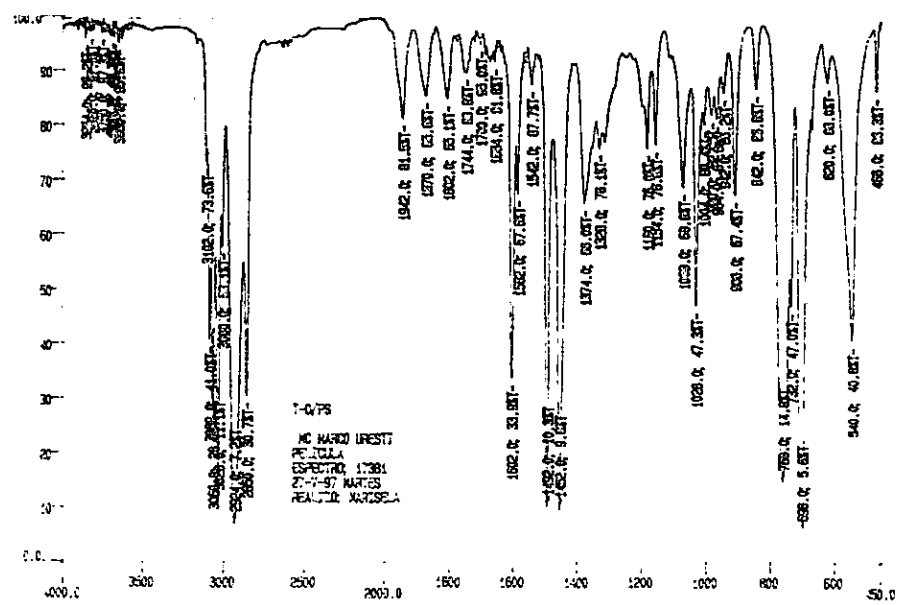
ESPECTRO 21



ESPECTRO 22



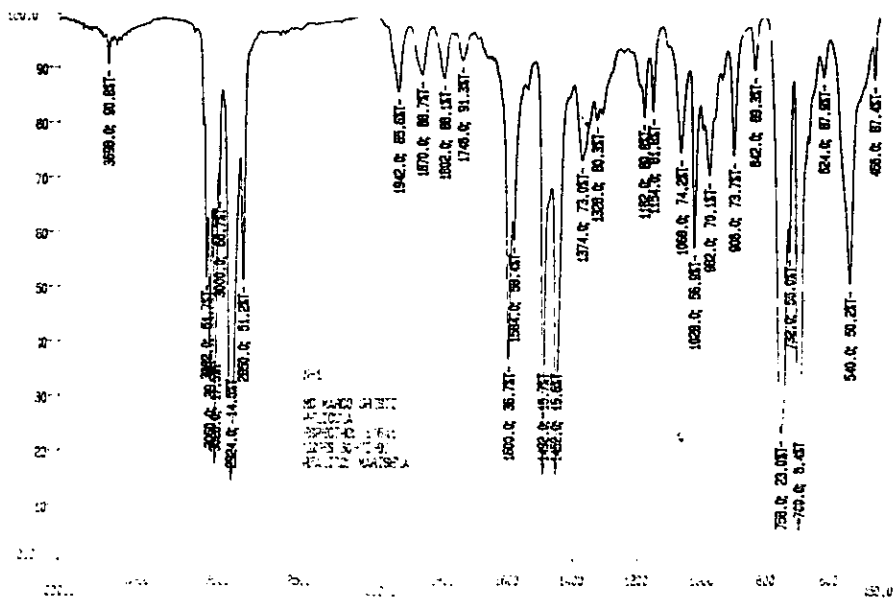
ESPECTRO 23



ESPECTRO 24

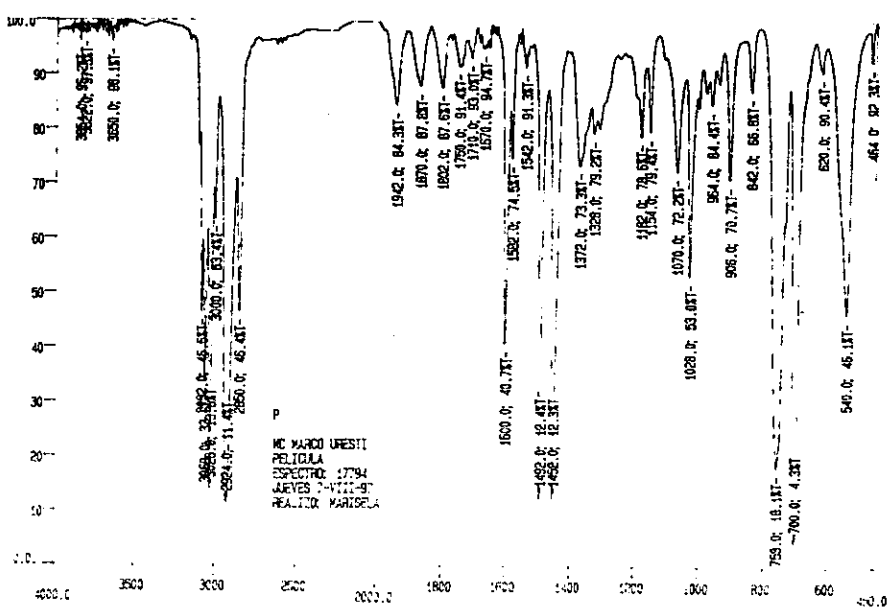
0-1

21



ESPECTRO 25

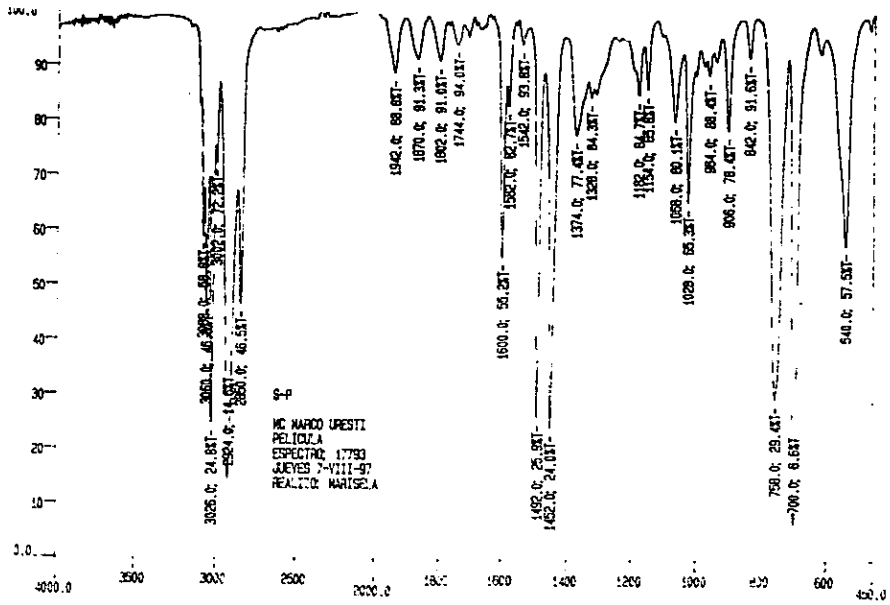
22



ESPECTRO 26

D-1

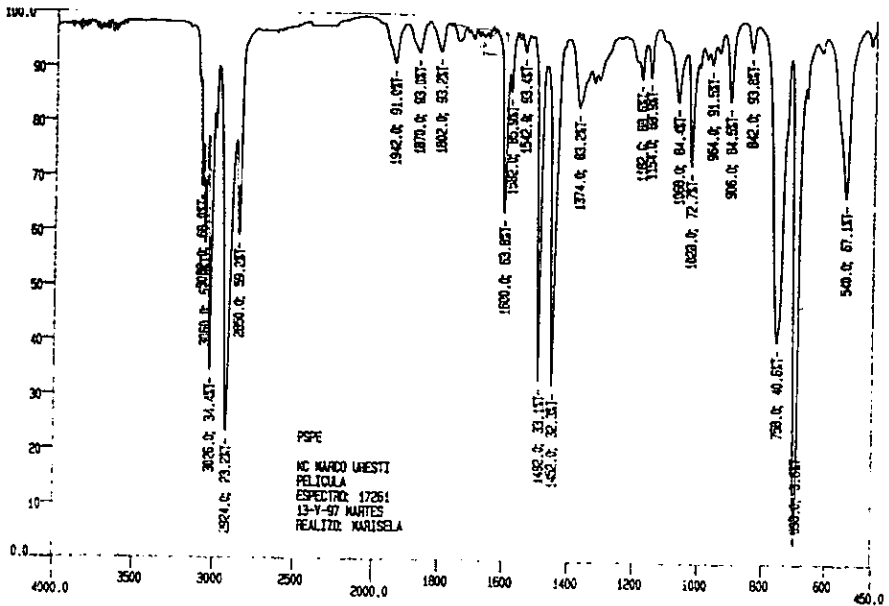
HT



Y:

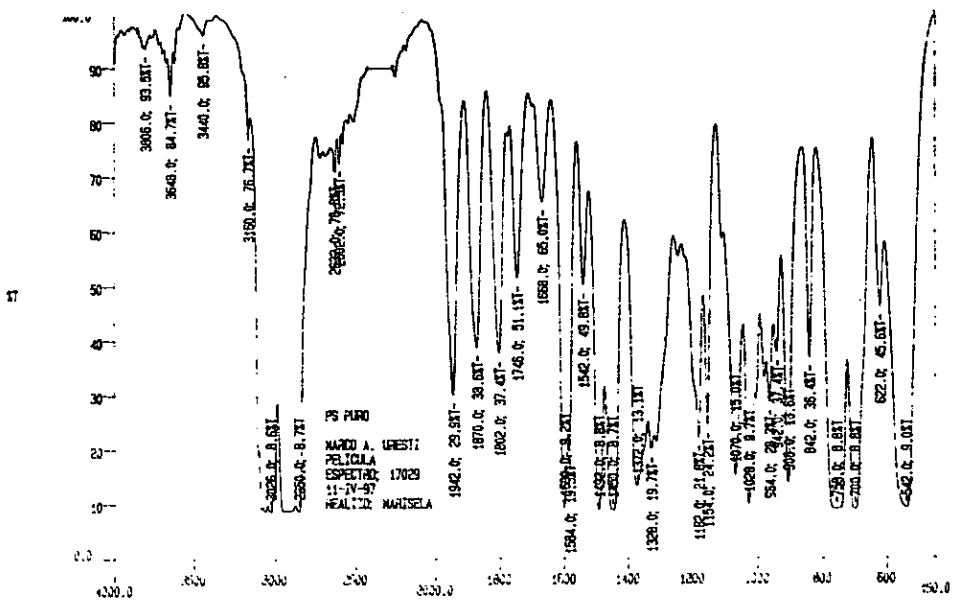
ESPECTRO 27

HT

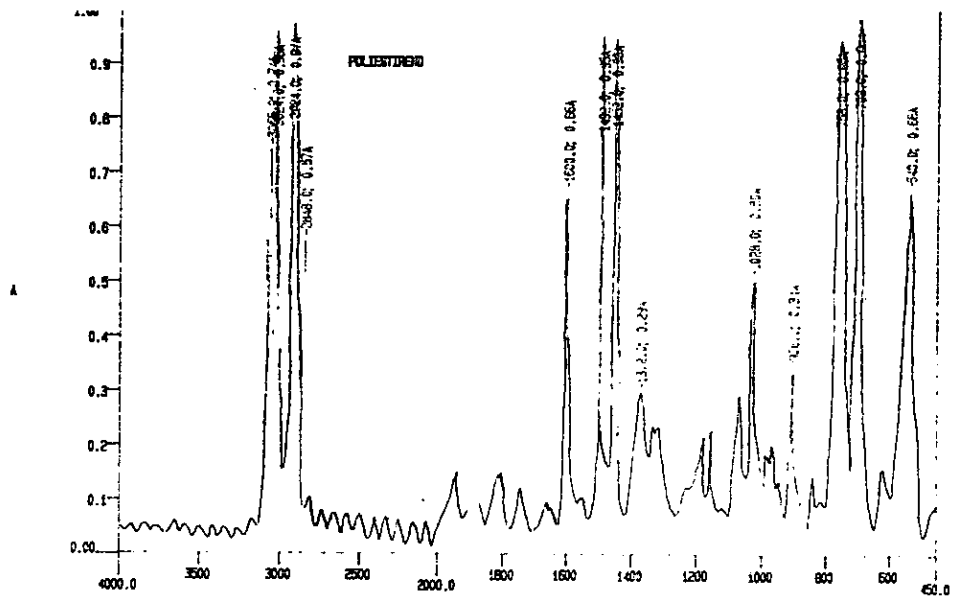


Q-1

ESPECTRO 28

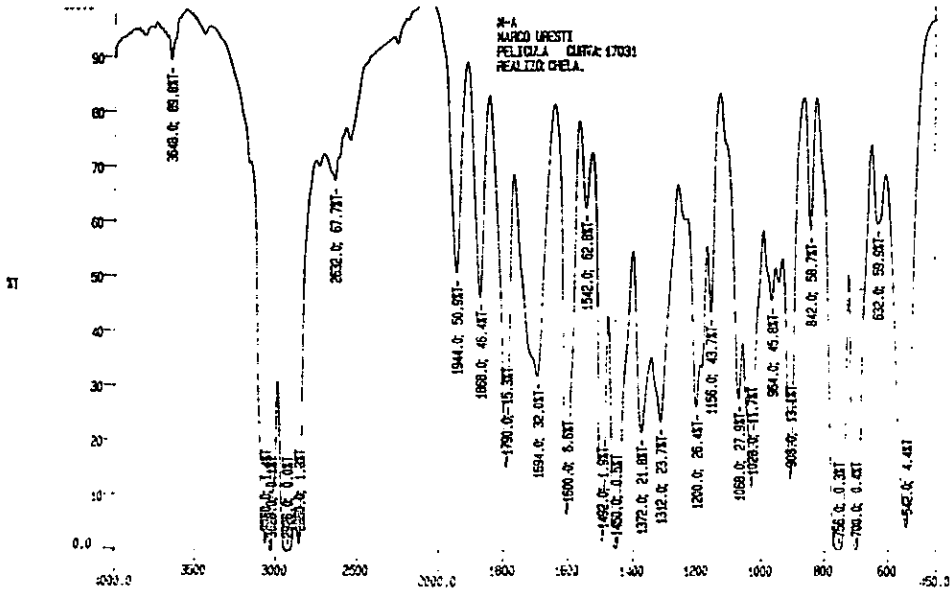


ESPECTRO 29

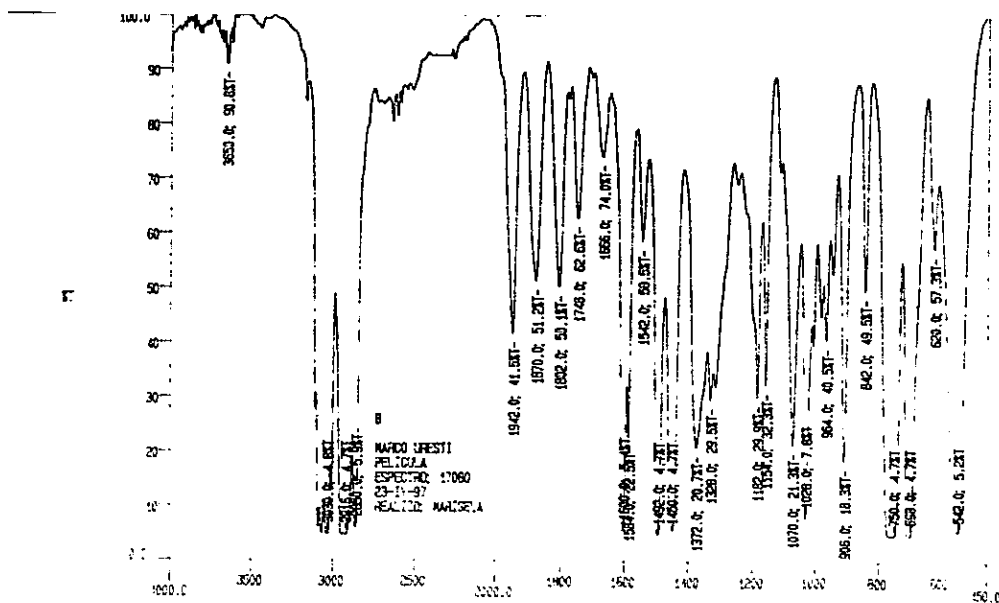


ESPECTRO 30



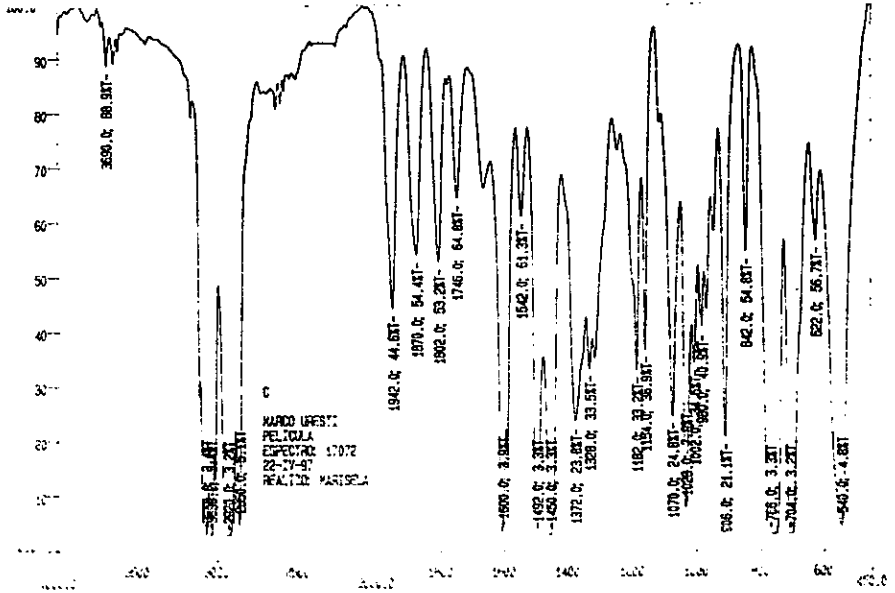


ESPECTRO 31



ESPECTRO 32

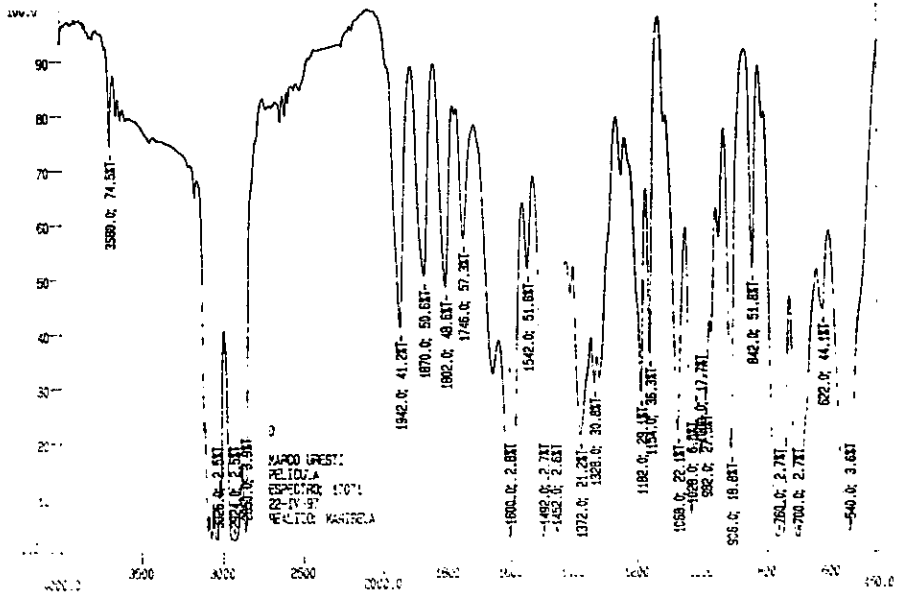
51



9-1

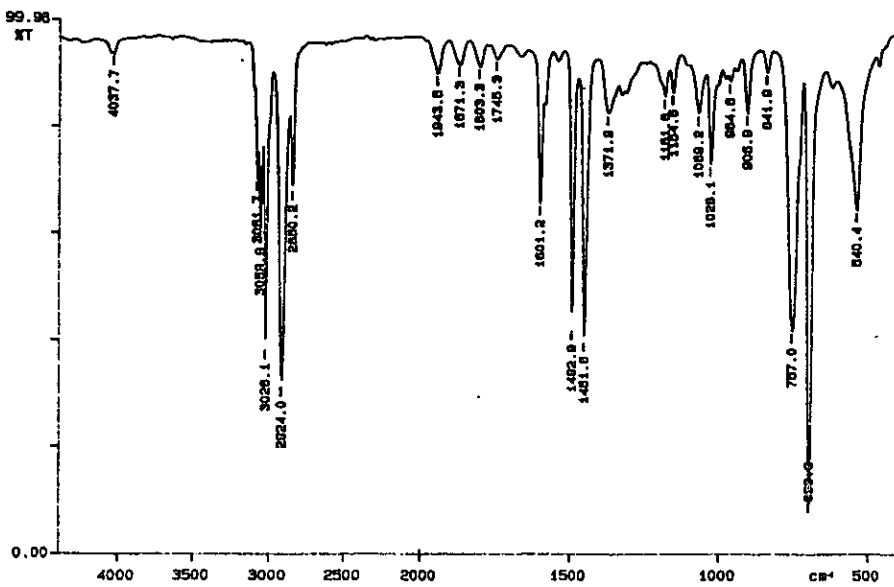
ESPECTRO 33

51



9-1

ESPECTRO 34



ESPECTRO 35

### APENDICE 3.

#### TERMOGRAMAS.

##### POLIESTIRENO ACETILADO.

MATERIAL	TERMOGRAMA
PSPE-----	1
PSP-----	2
5-----	3
6-----	4
7-----	5
10-----	6
11-----	7
12-----	8
13-----	9
14-----	10
15-----	11
16-----	12
17-----	13
19-----	14
20-----	15
21-----	16
22-----	17
23-----	18
24-----	19

##### POLIESTIRENO SUCCINILADO.

MATERIAL	TERMOGRAMA
1-----	20
2-----	21
3-----	22
4-----	23
5-----	24
6-----	25
7-----	26
8-----	27
9-----	28

**PS ACET. OPTIMO / PA                      TERMOGRAMA**

2%-----	29
4%-----	30
8%-----	31
12%-----	32

**PS ACET.(VIA QUIMICA) / PA                      TERMOGRAMA**

2%-----	33
4%-----	34
8%-----	35
12%-----	36

**PS SUCC. / PA                                      TERMOGRAMA**

2%-----	37
4%-----	38
8%-----	39
12%-----	40

**PS SULF. / PA                                      TERMOGRAMA**

4%-----	41
8%-----	42
12%-----	43
16%-----	44

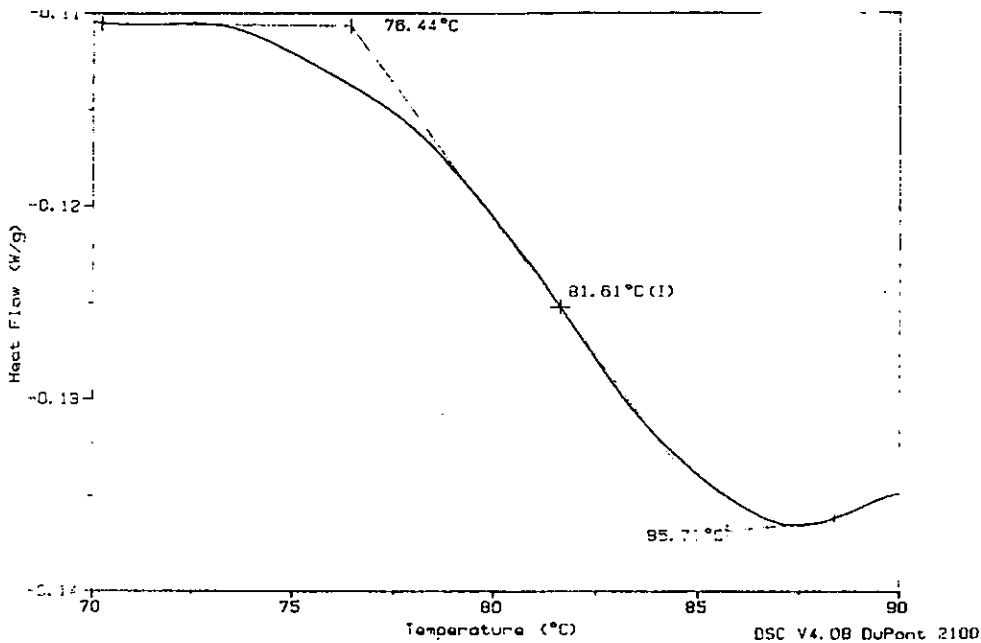
**PS-AMA / PA                                      TERMOGRAMA**

2%-----	45
4%-----	46
8%-----	47
12%-----	48

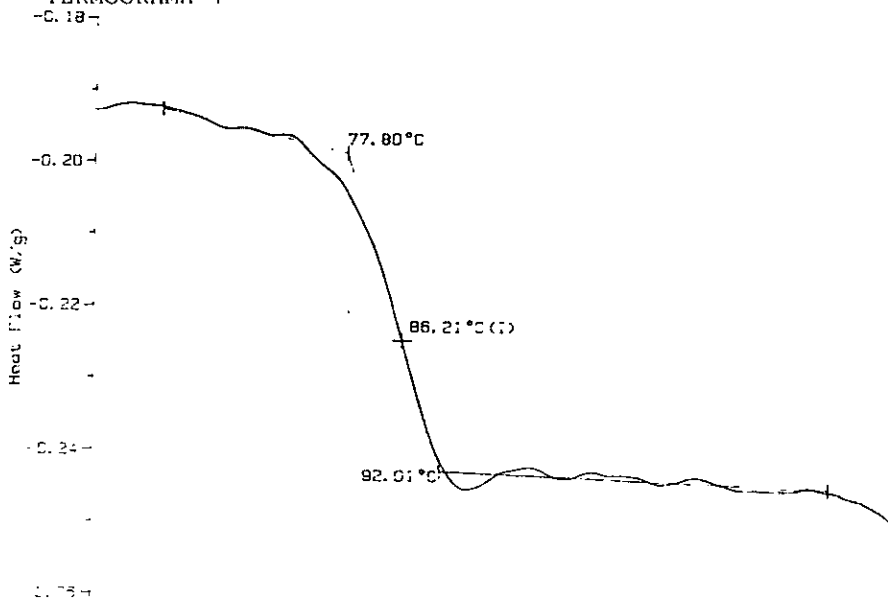
**PS CARB. / PA                                      TERMOGRAMA**

2%-----	49
4%-----	50
8%-----	51
12%-----	52

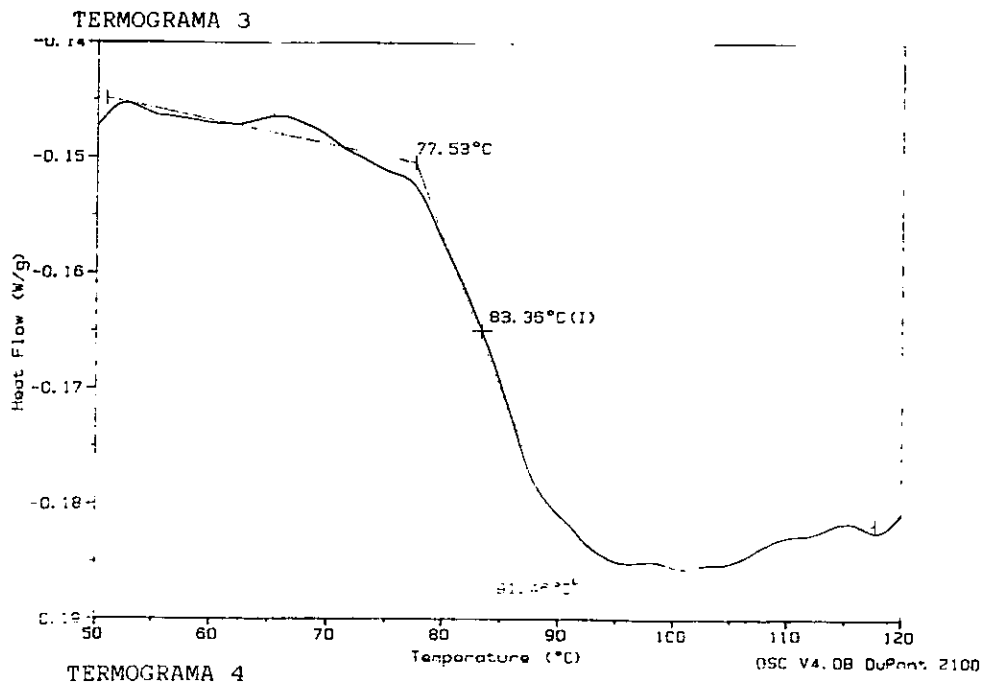
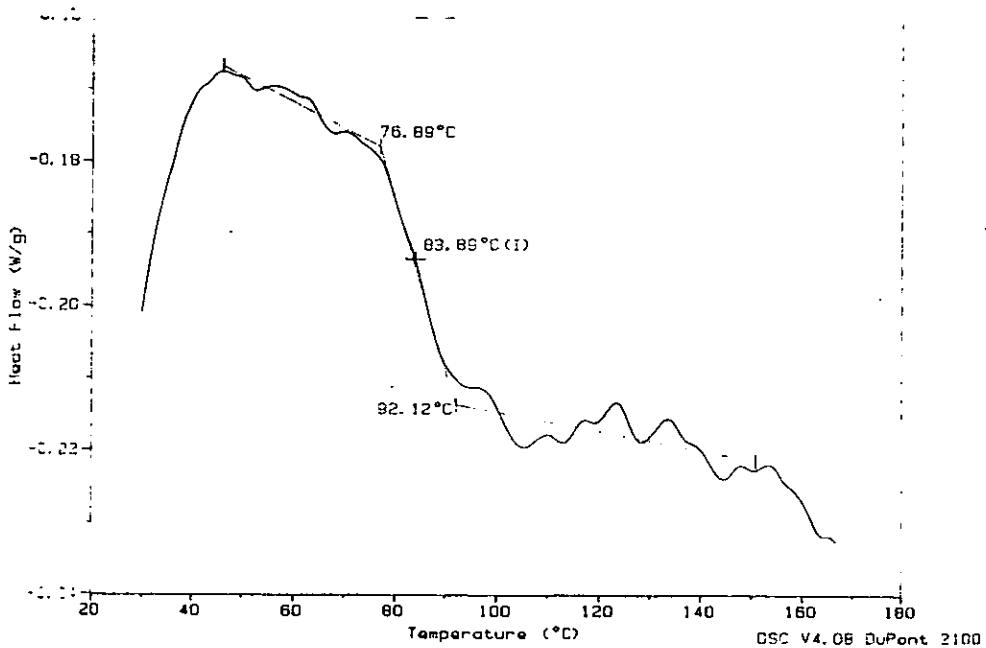
**POLIAMIDA PURA----- 53**

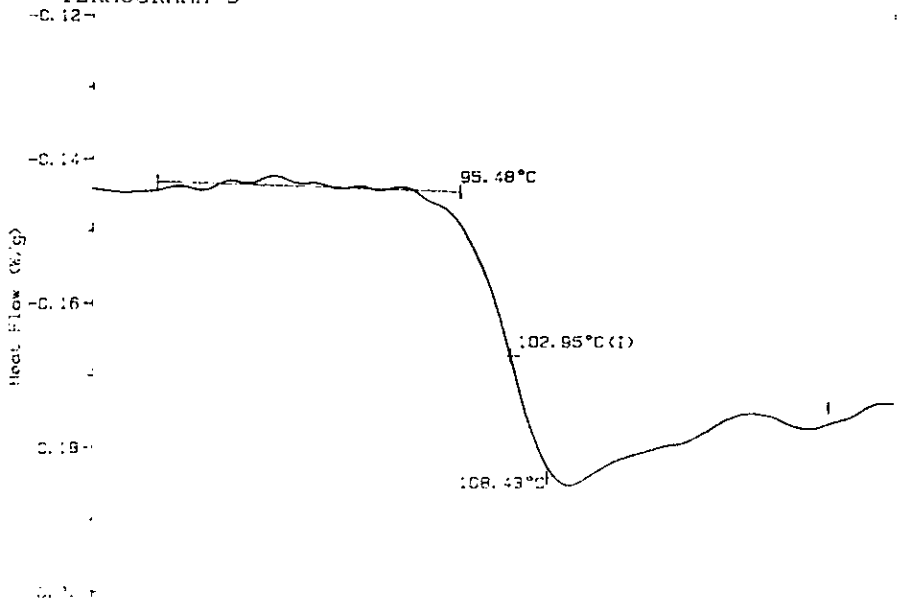
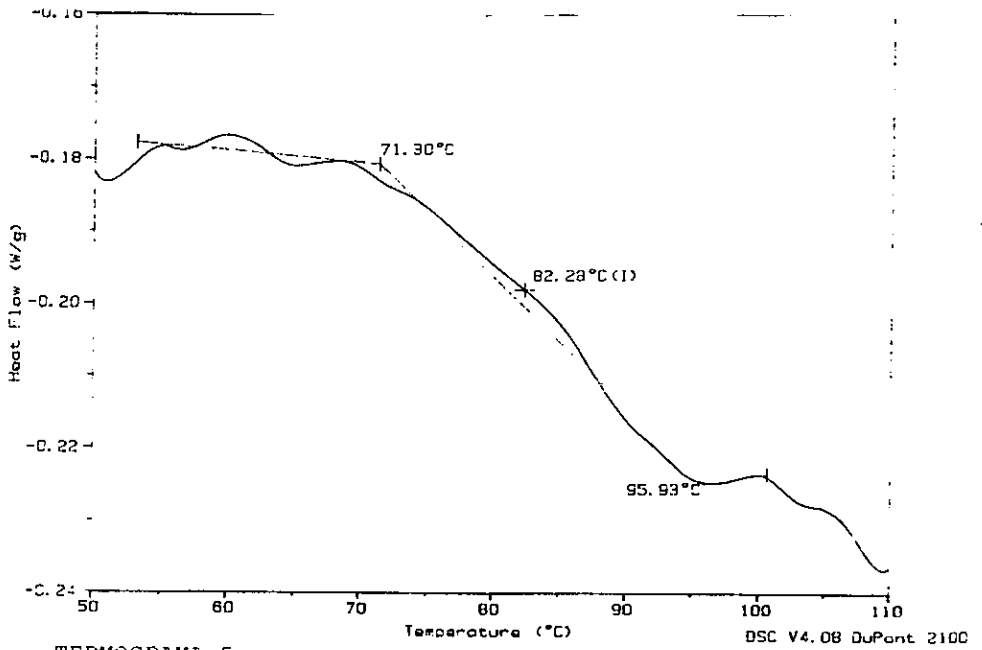


TERMOGRAMA 1

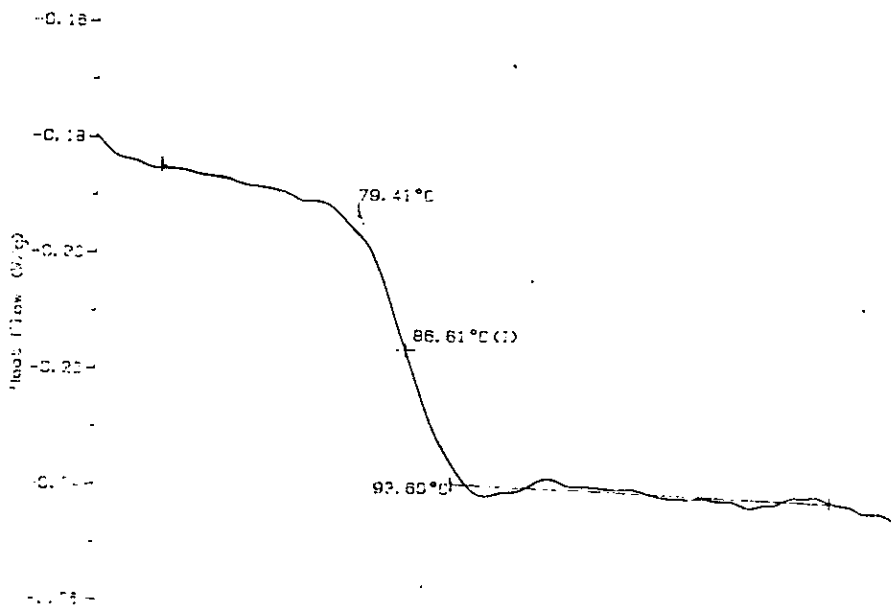


TERMOGRAMA 2

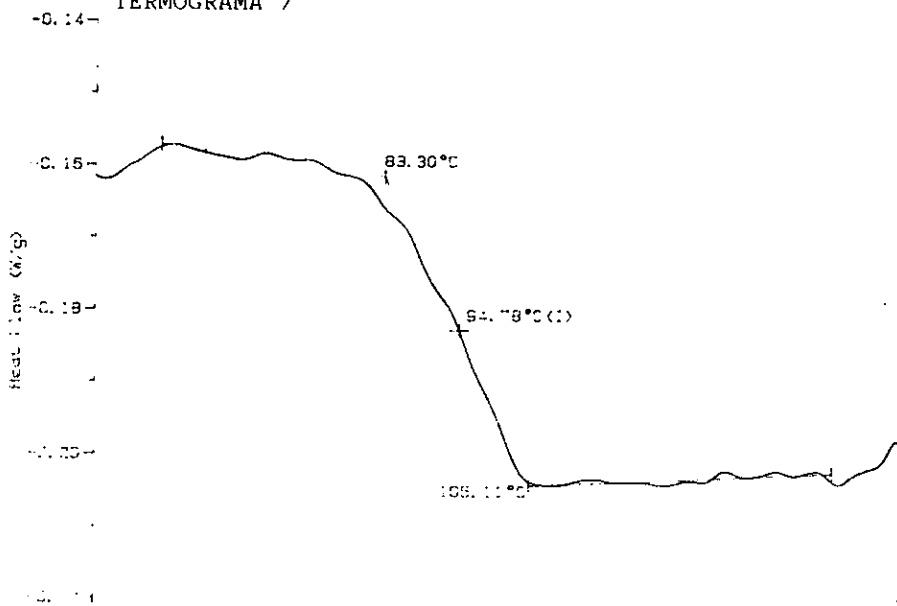




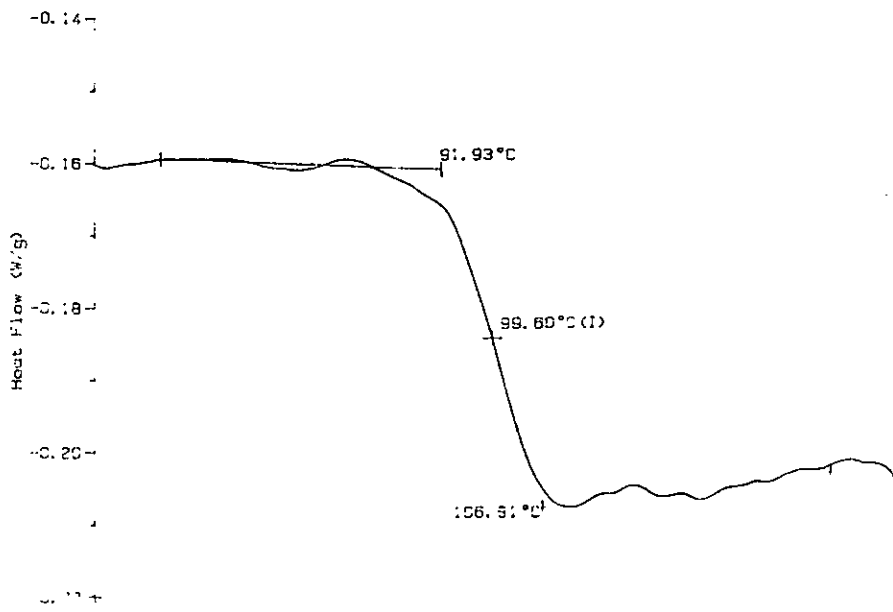




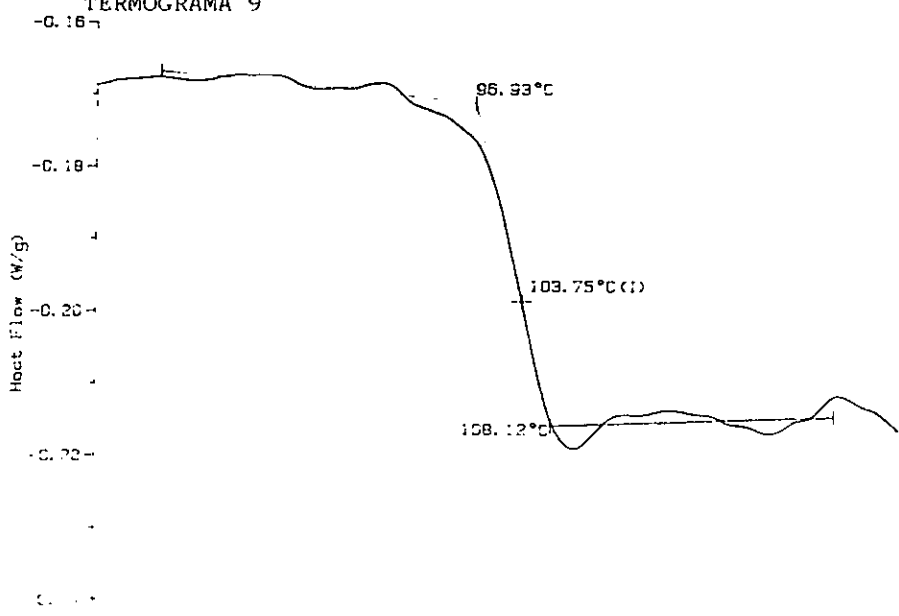
TERMOGRAMA 7



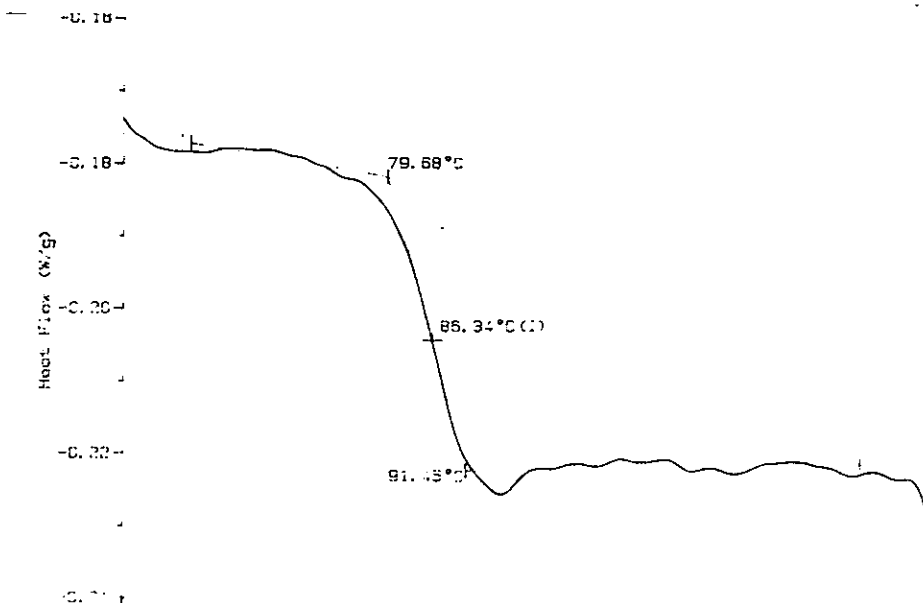
TERMOGRAMA 8



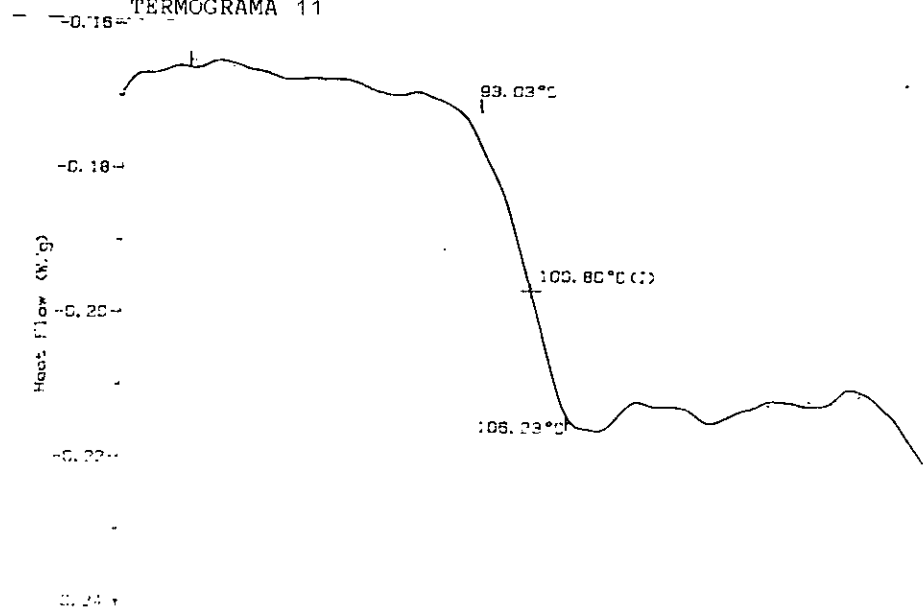
TERMOGRAMA 9



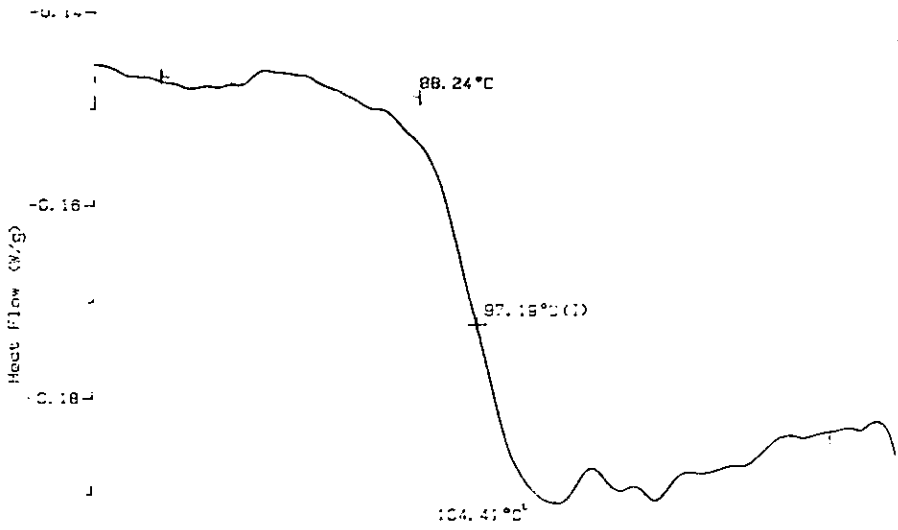
TERMOGRAMA 10



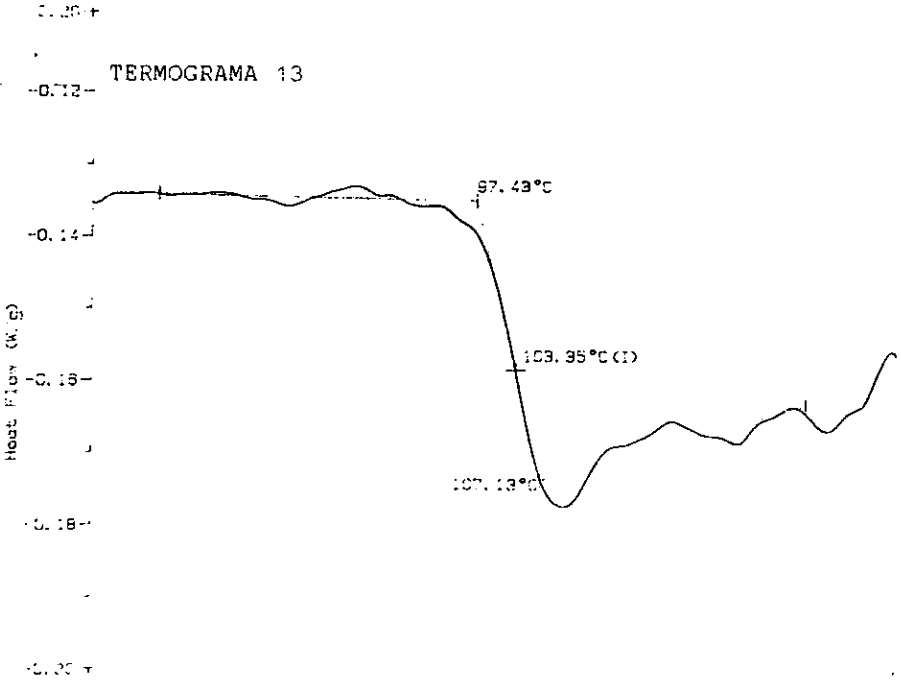
TERMOGRAMA 11



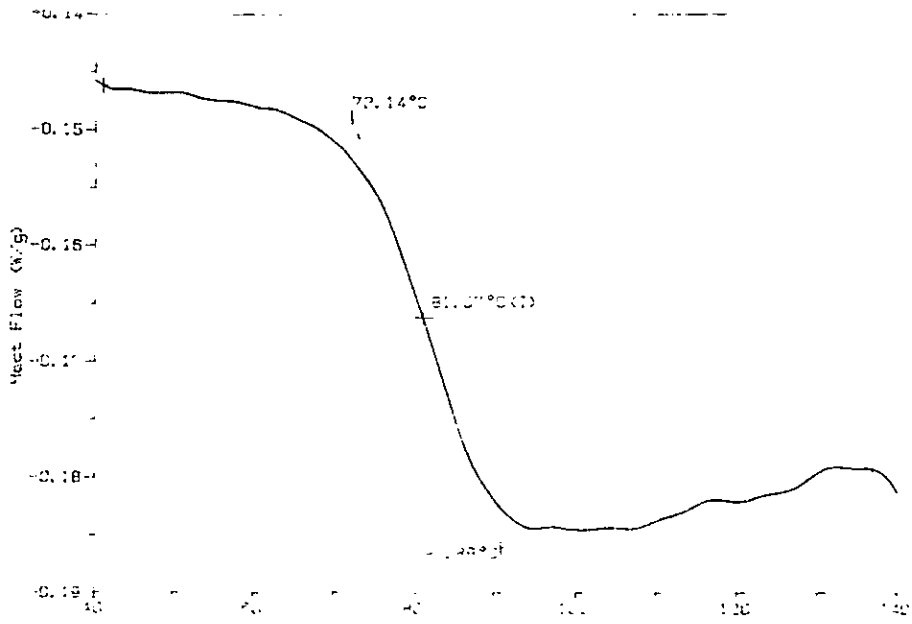
TERMOGRAMA 12



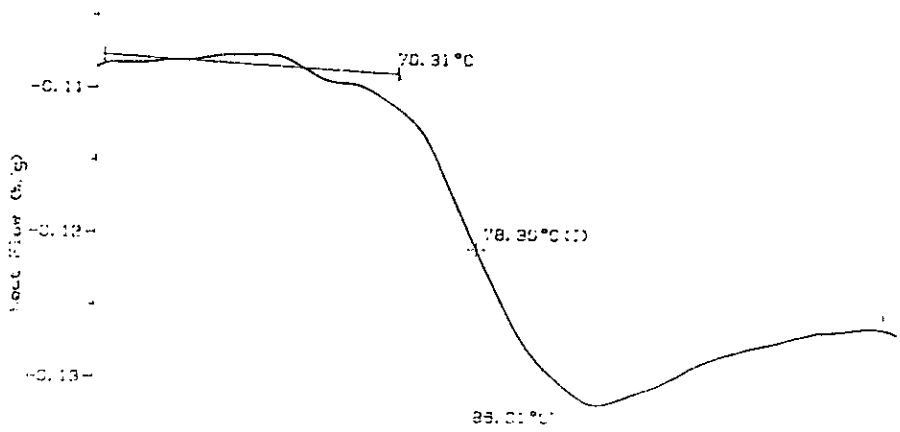
TERMOGRAMA 13



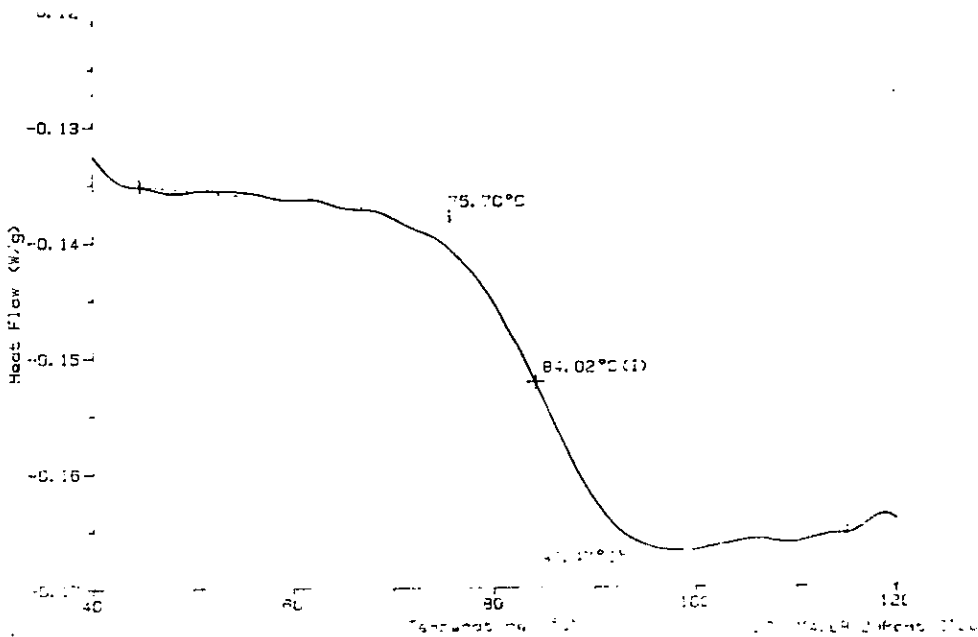
TERMOGRAMA 14



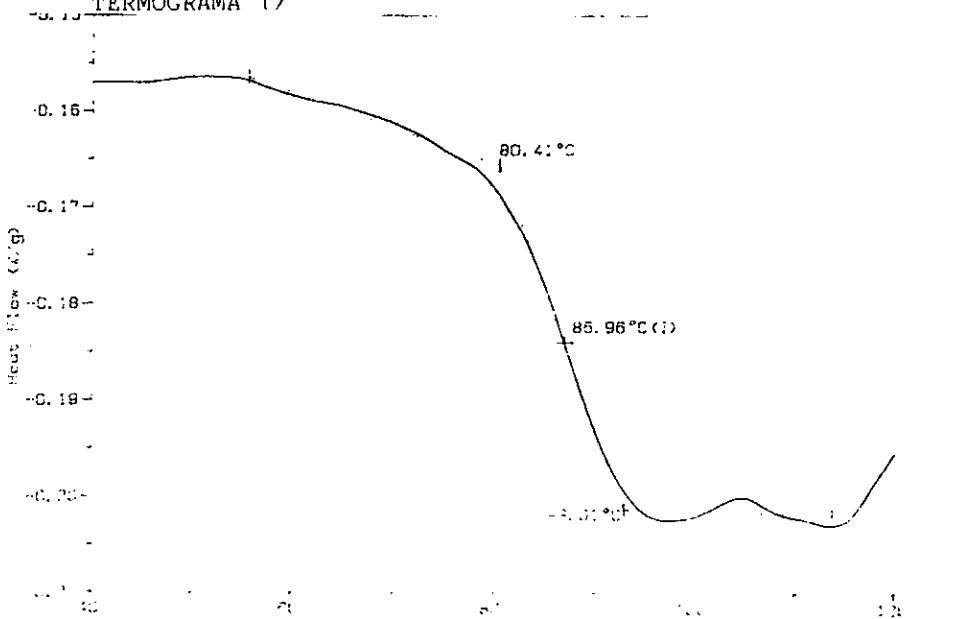
TERMOGRAMA 15



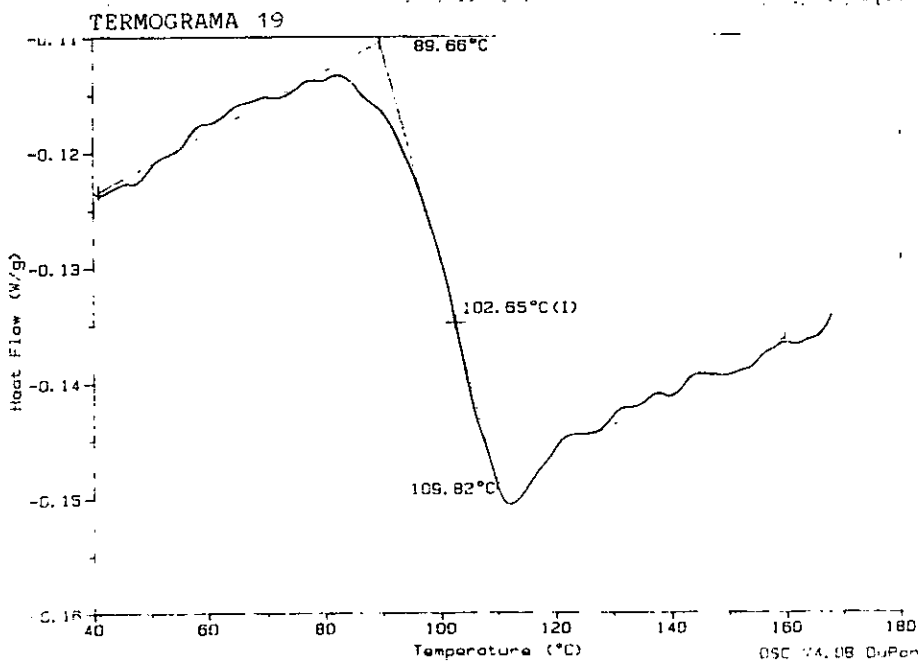
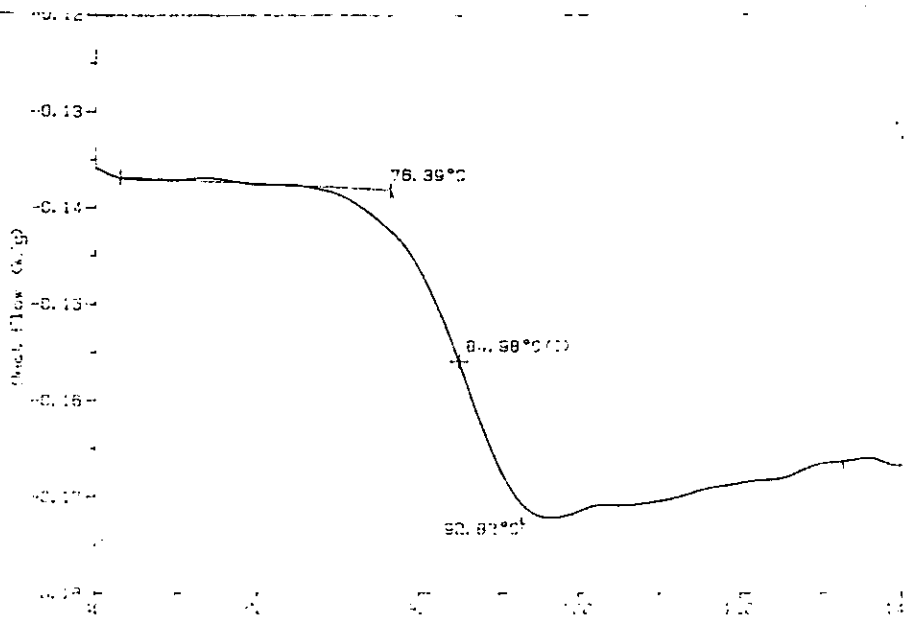
TERMOGRAMA 16



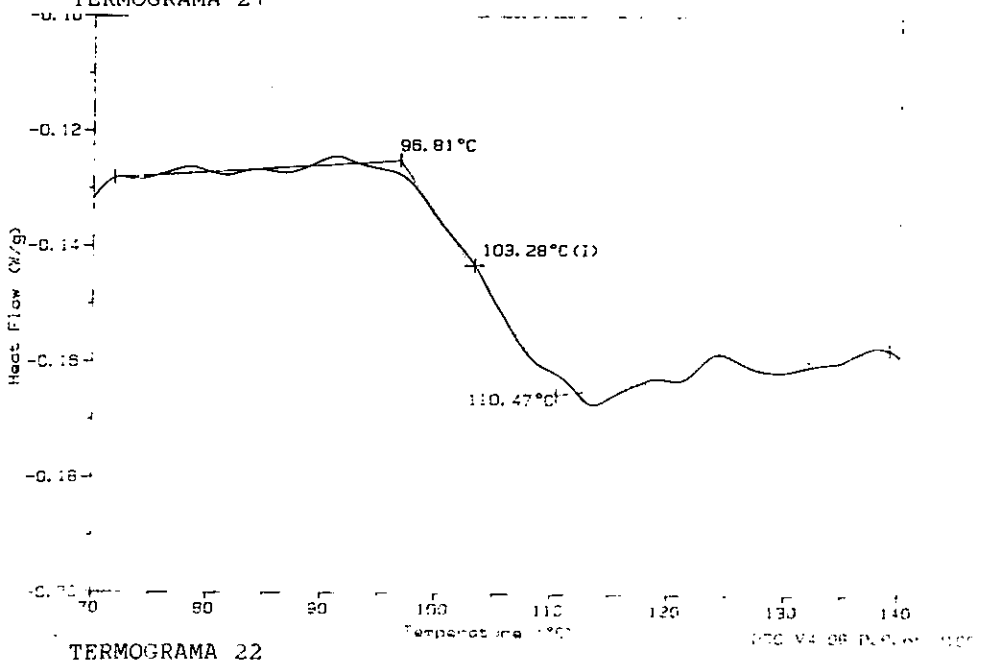
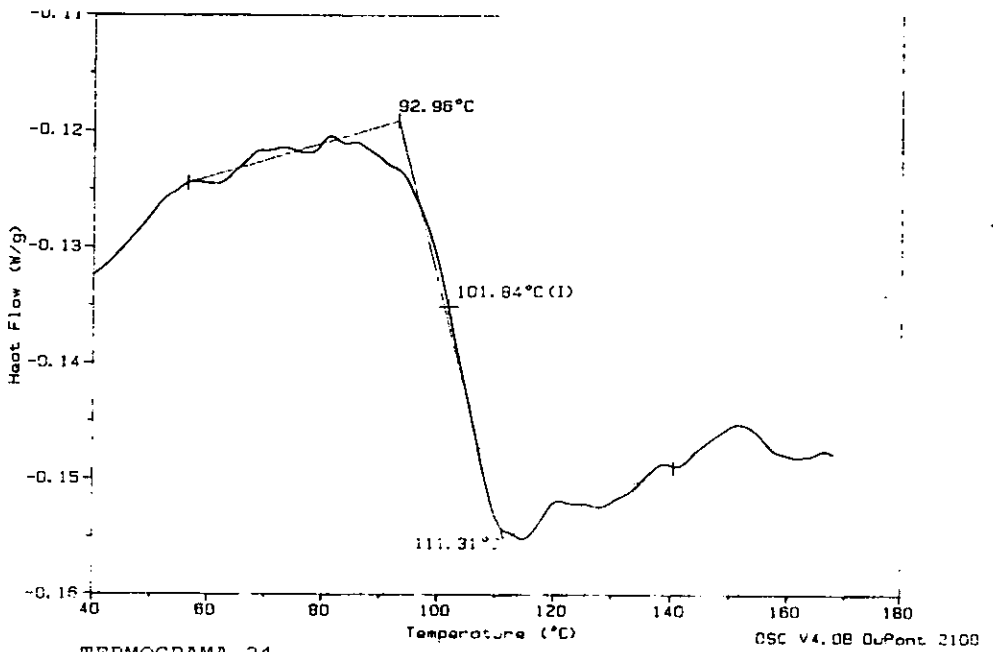
TERMOGRAMA 17



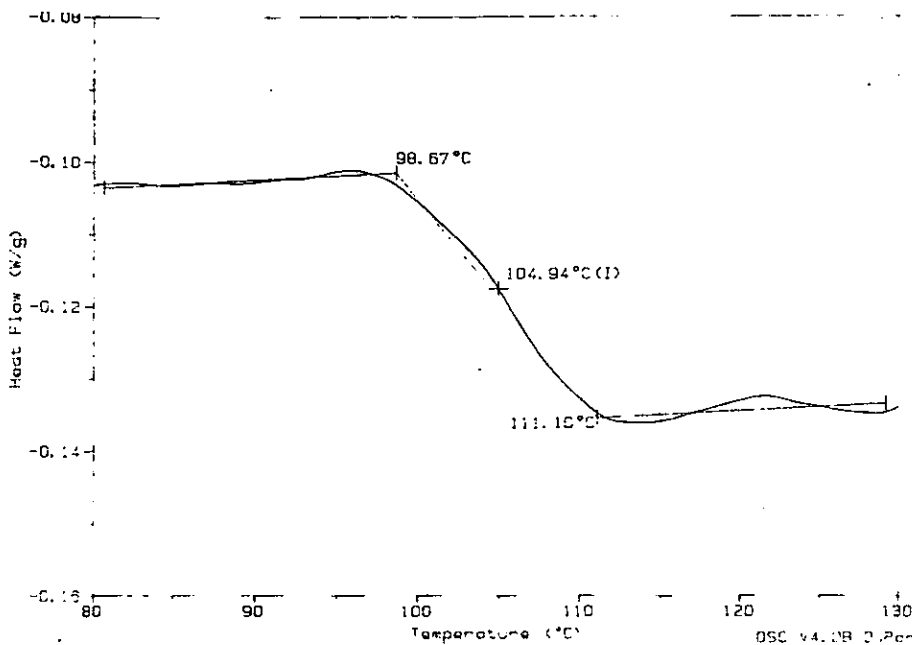
TERMOGRAMA 18



TERMOGRAMA 20

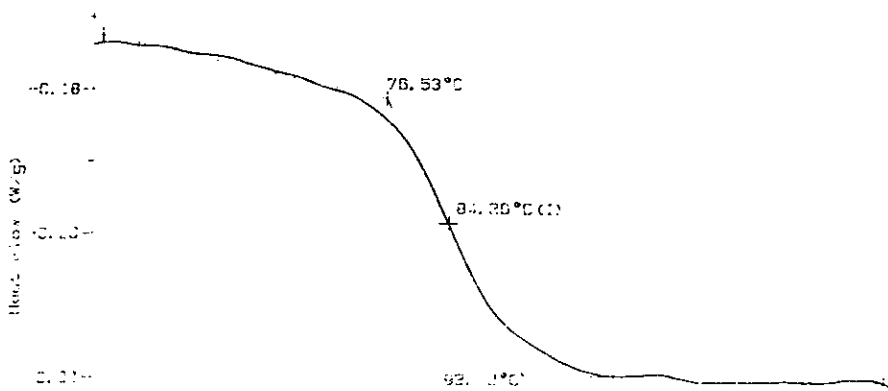




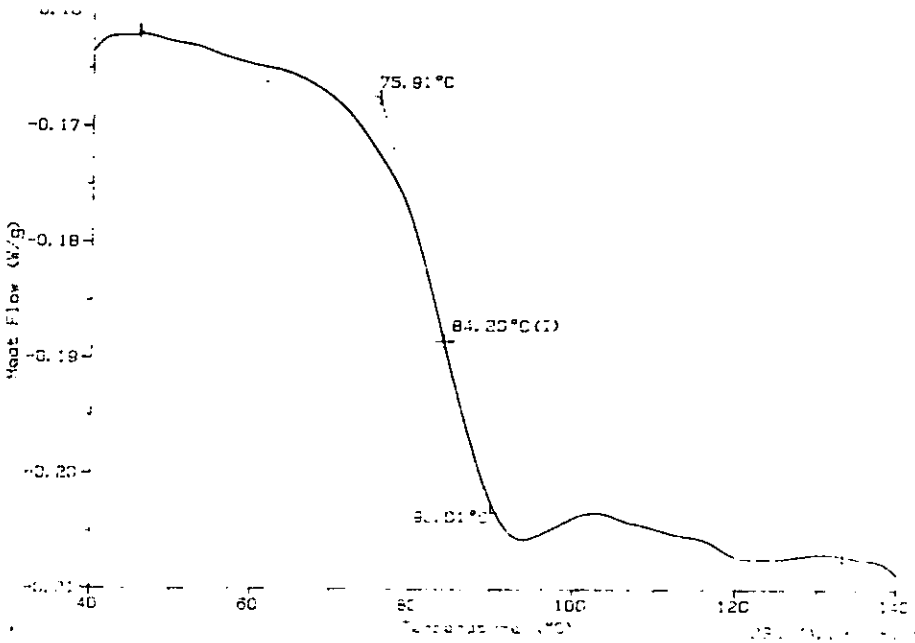


TERMOGRAMA 23

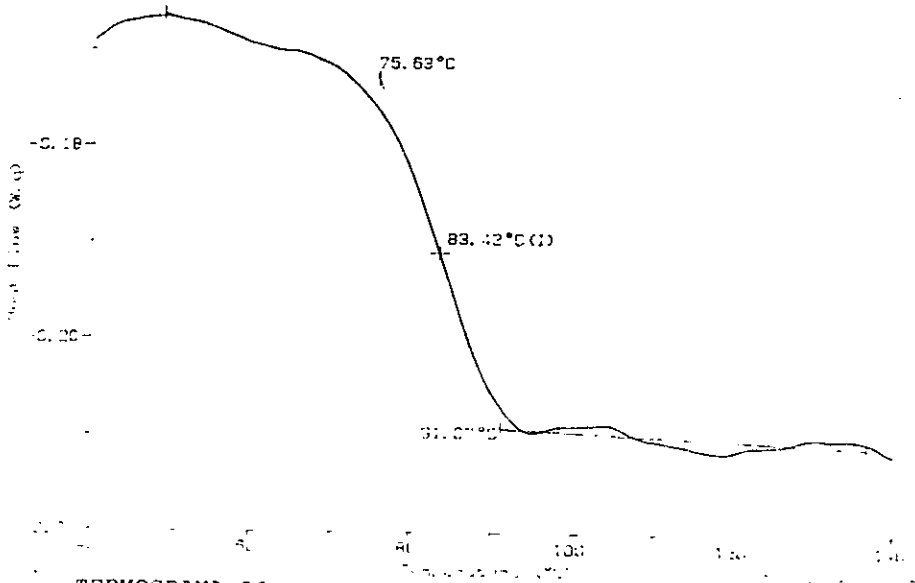
OSC 44.0B 3.Pent 2110



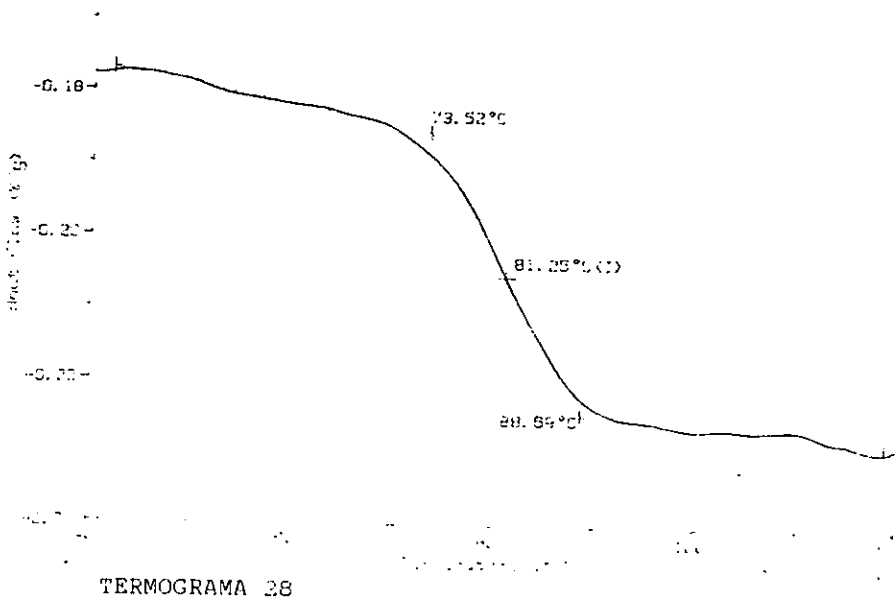
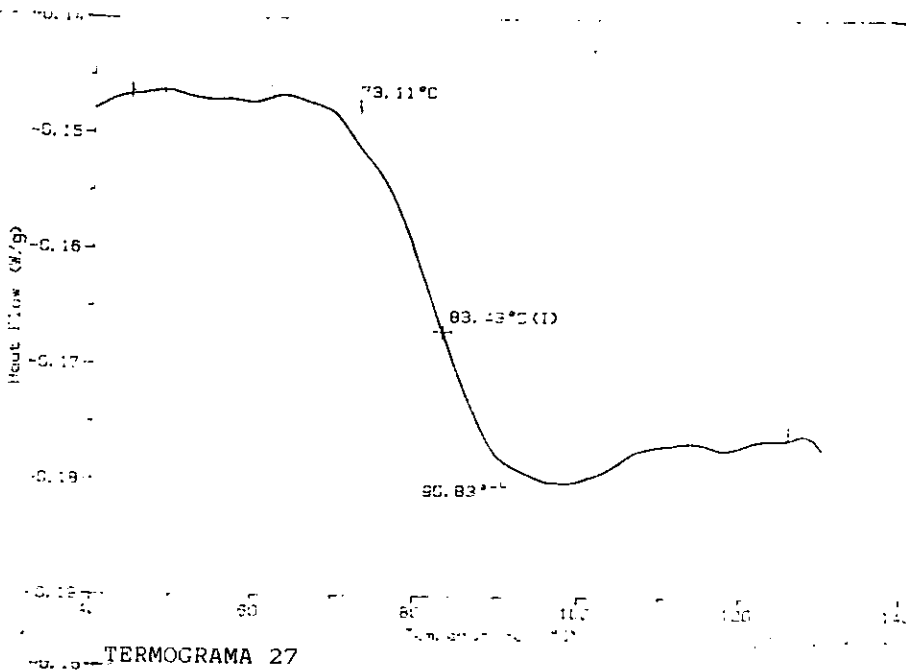
TERMOGRAMA 24

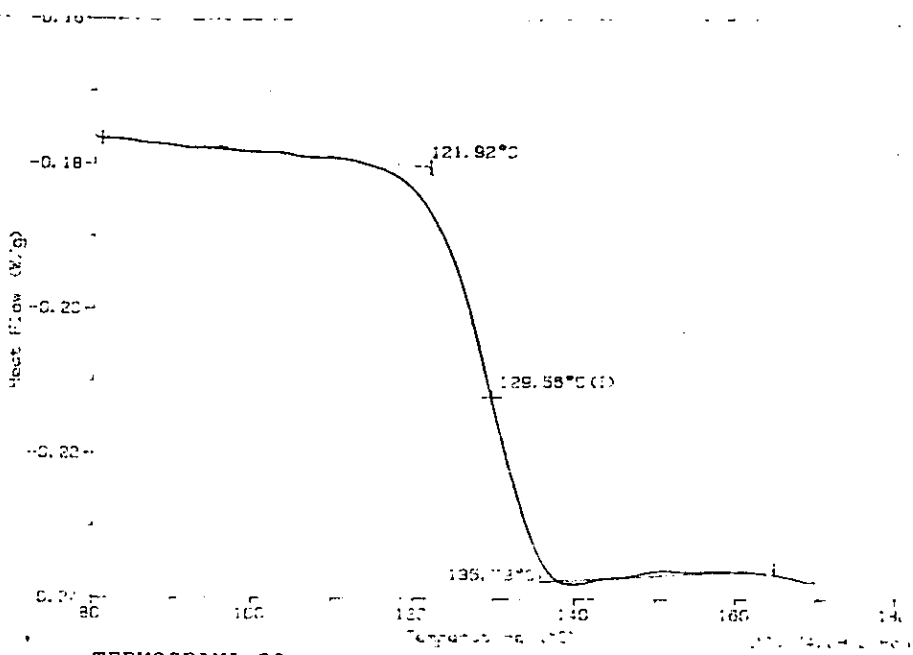


TERMOGRAMA 25

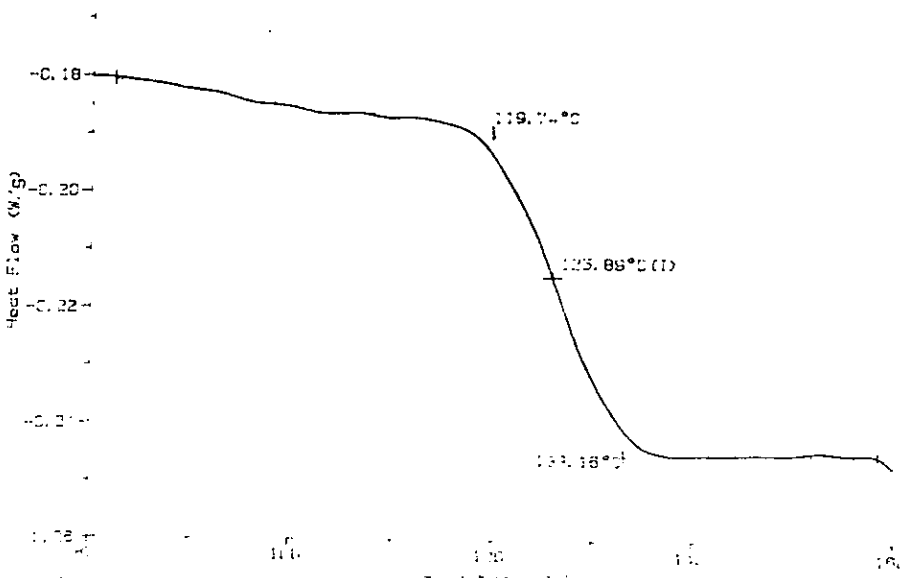


TERMOGRAMA 26

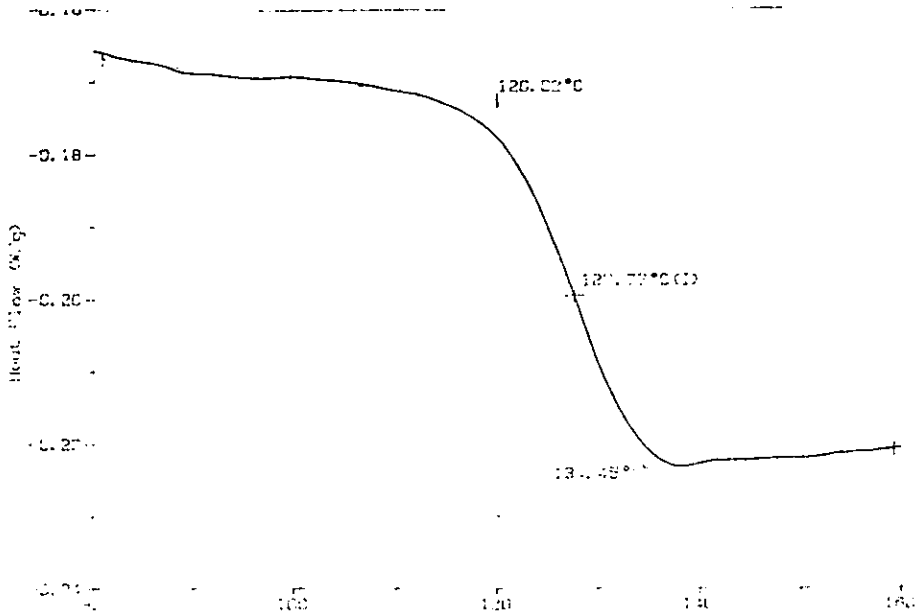




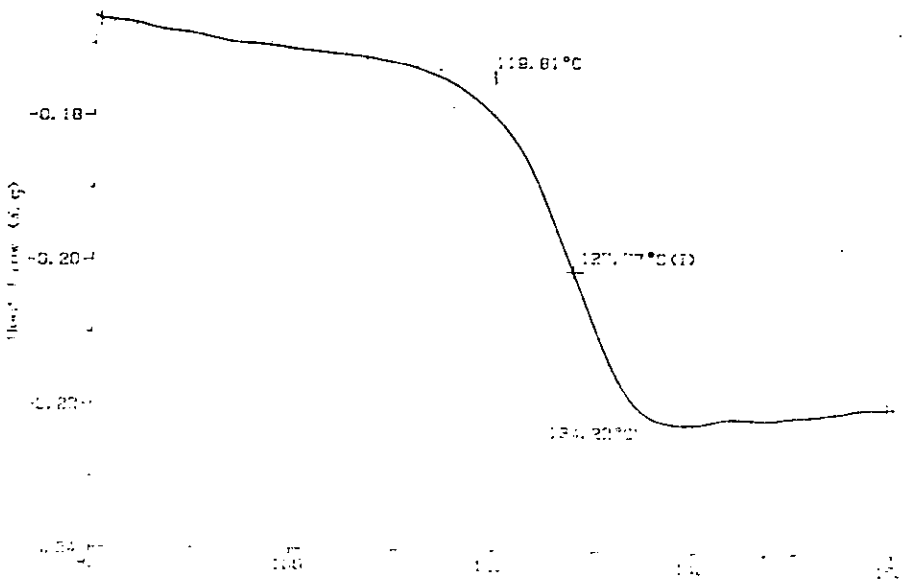
TERMOGRAMA 29



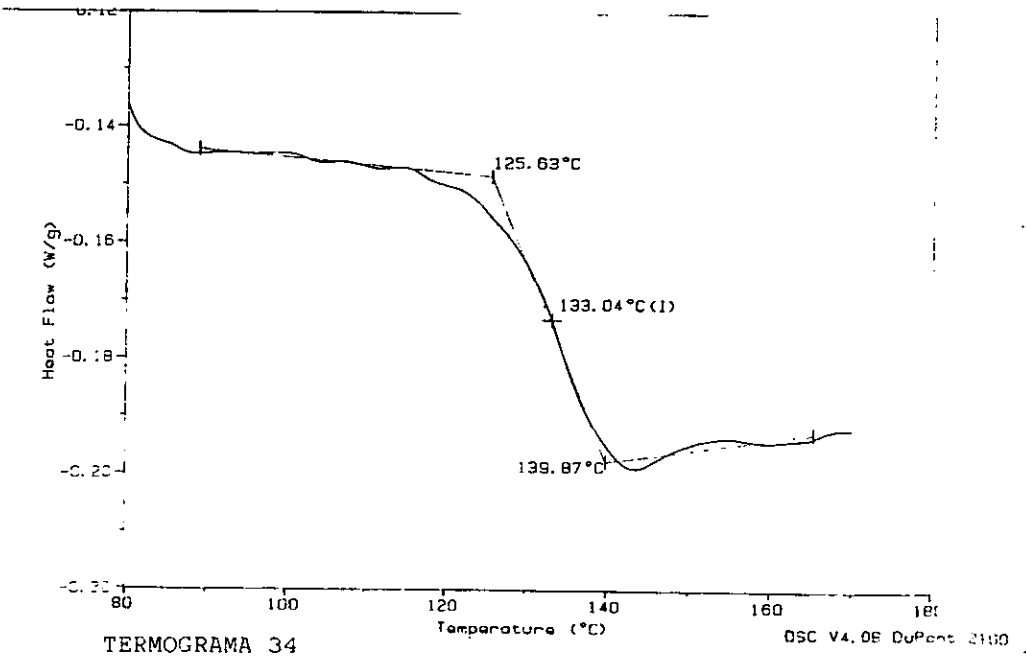
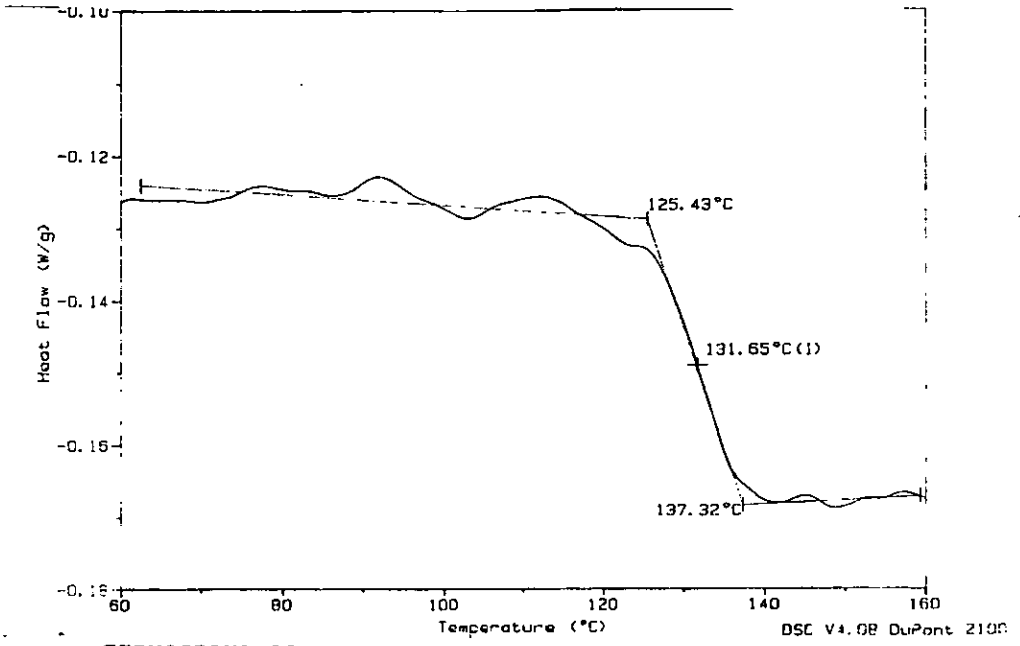
TERMOGRAMA 30

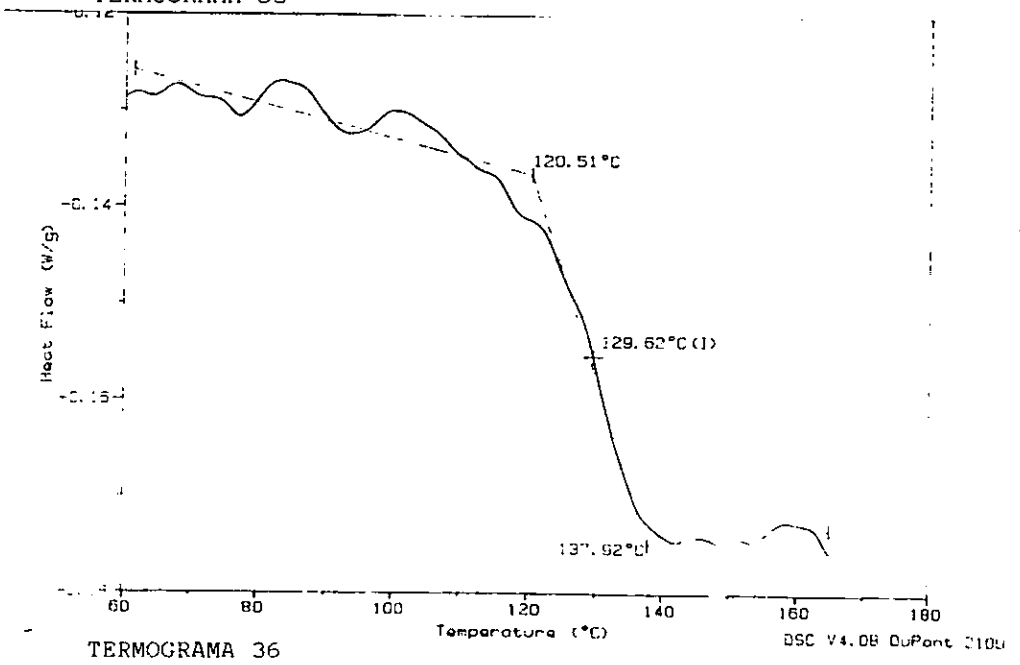
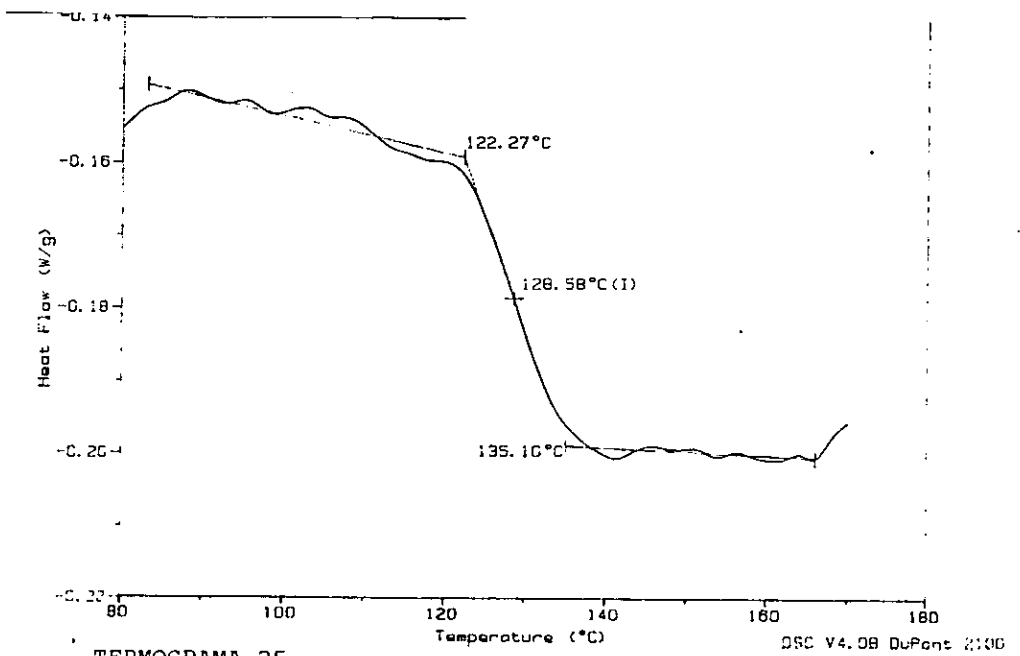


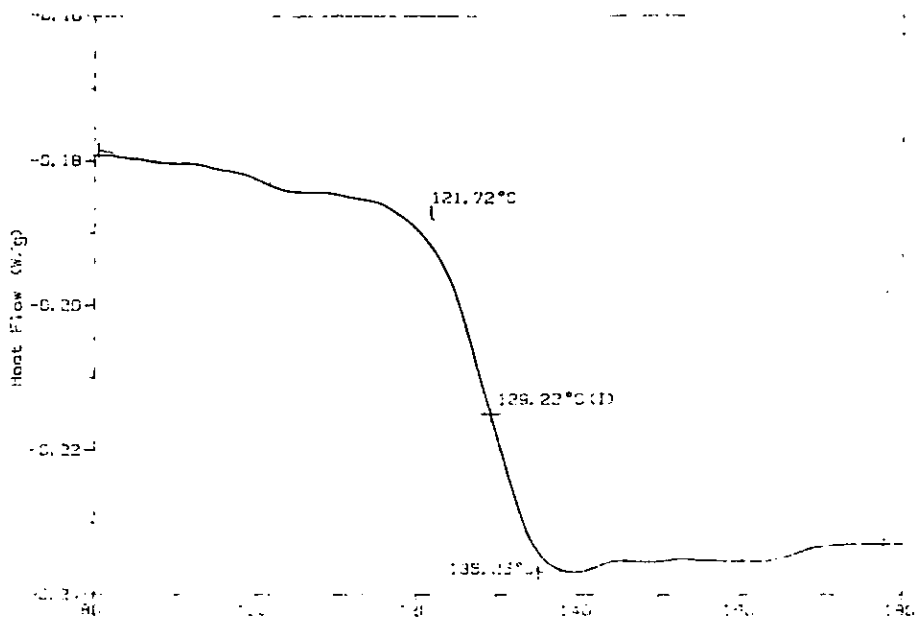
TERMOGRAMA 31



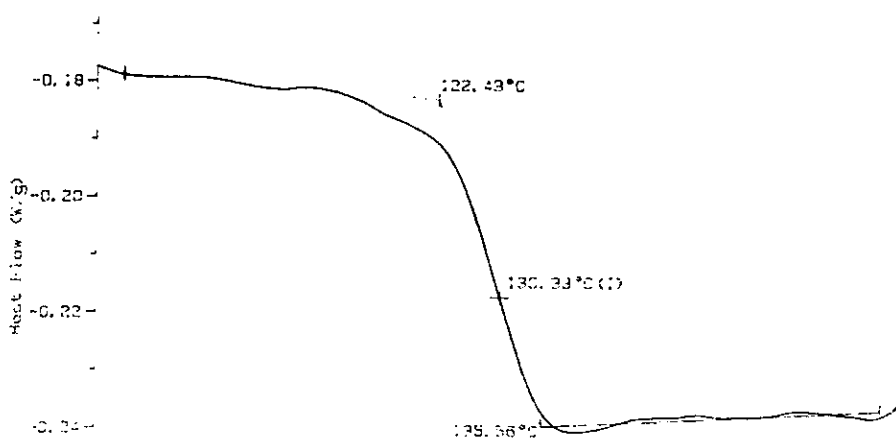
TERMOGRAMA 32





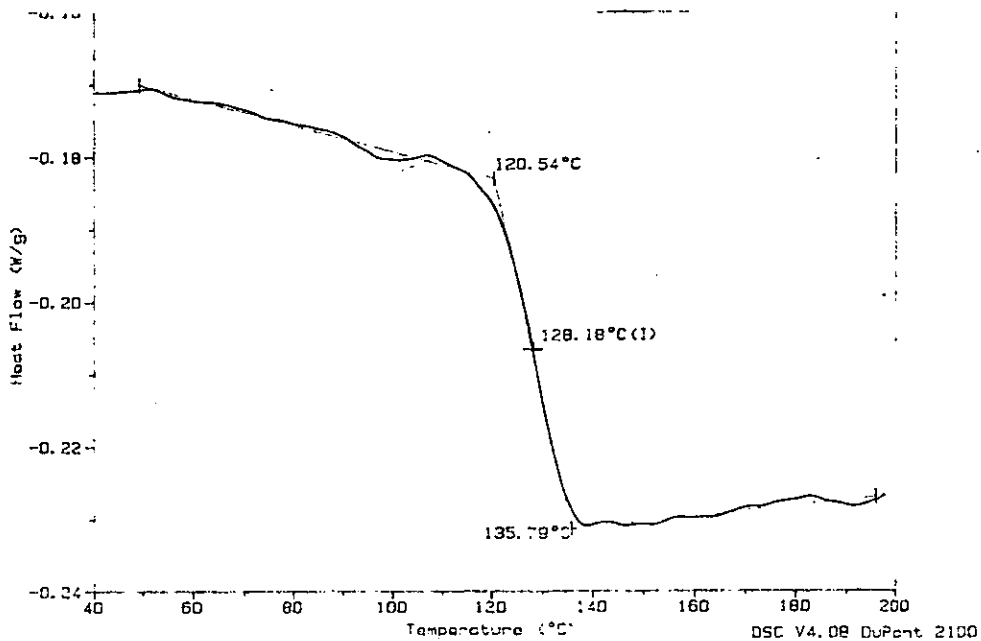


TERMOGRAMA 37

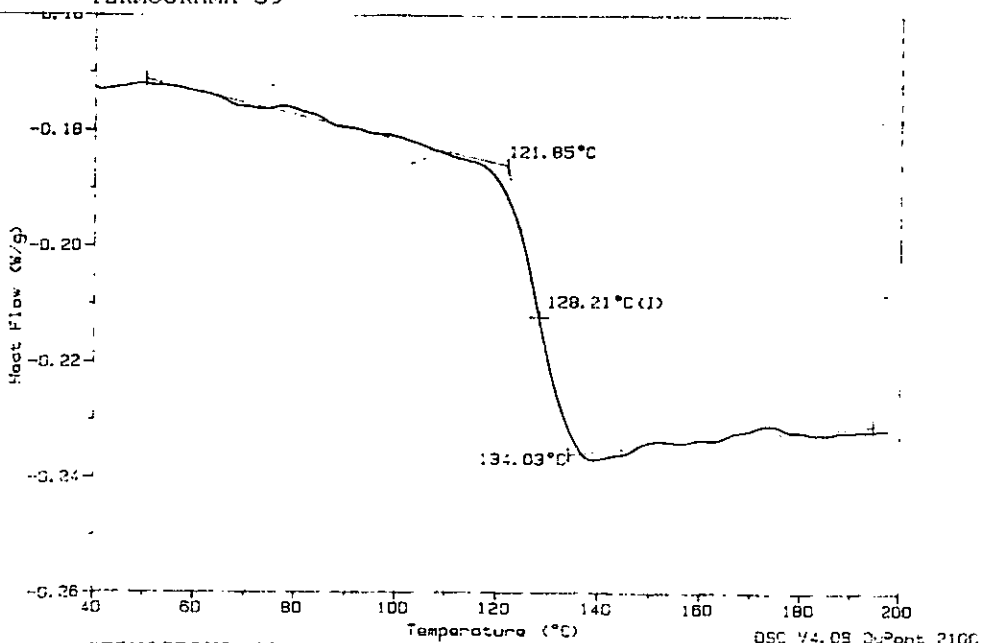


TERMOGRAMA 38

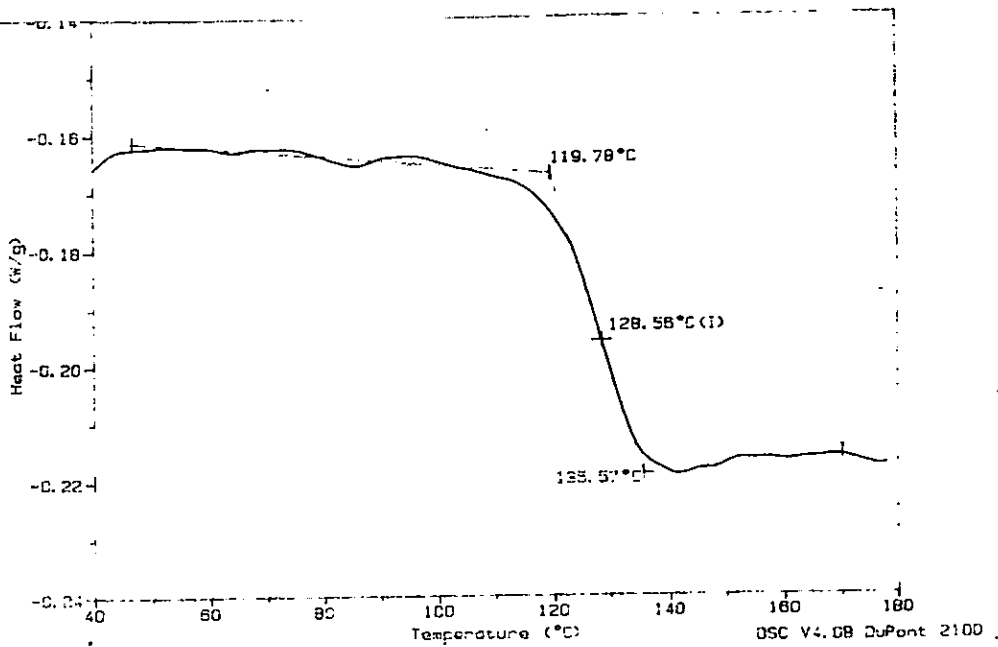




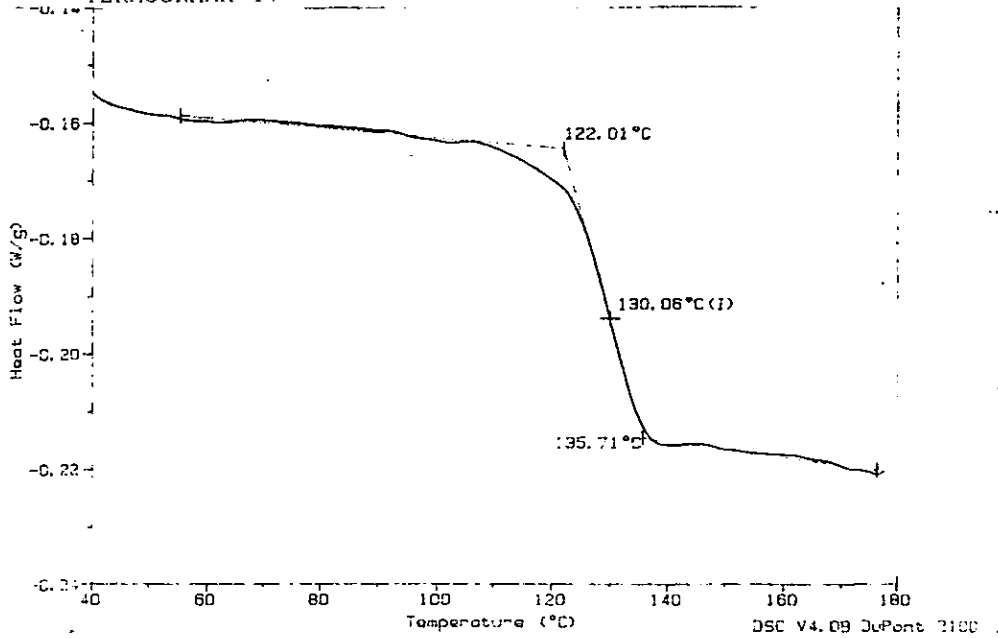
TERMOGRAMA 39



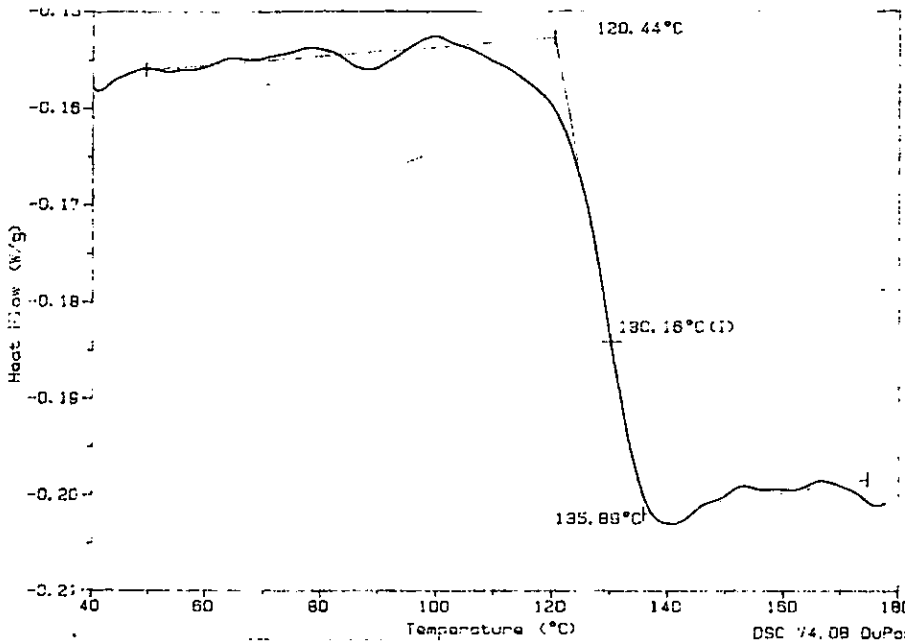
TERMOGRAMA 40



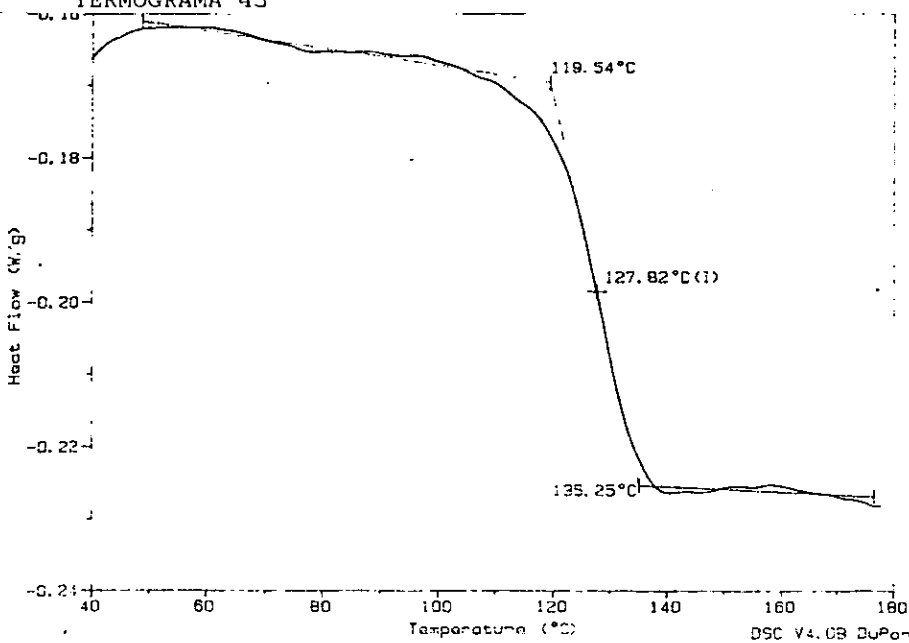
TERMOGRAMA 41



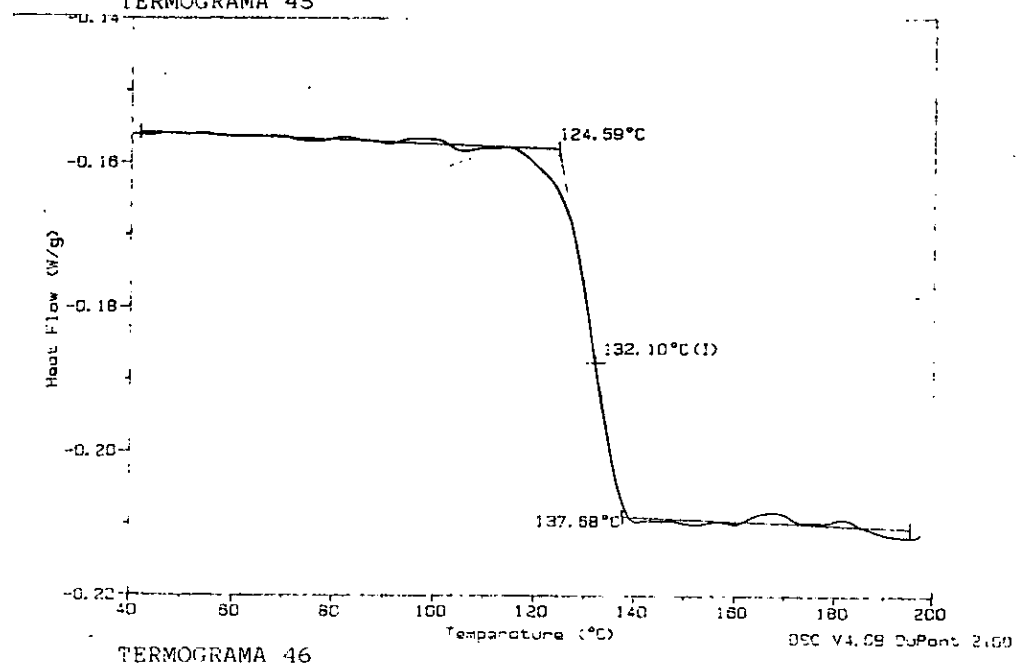
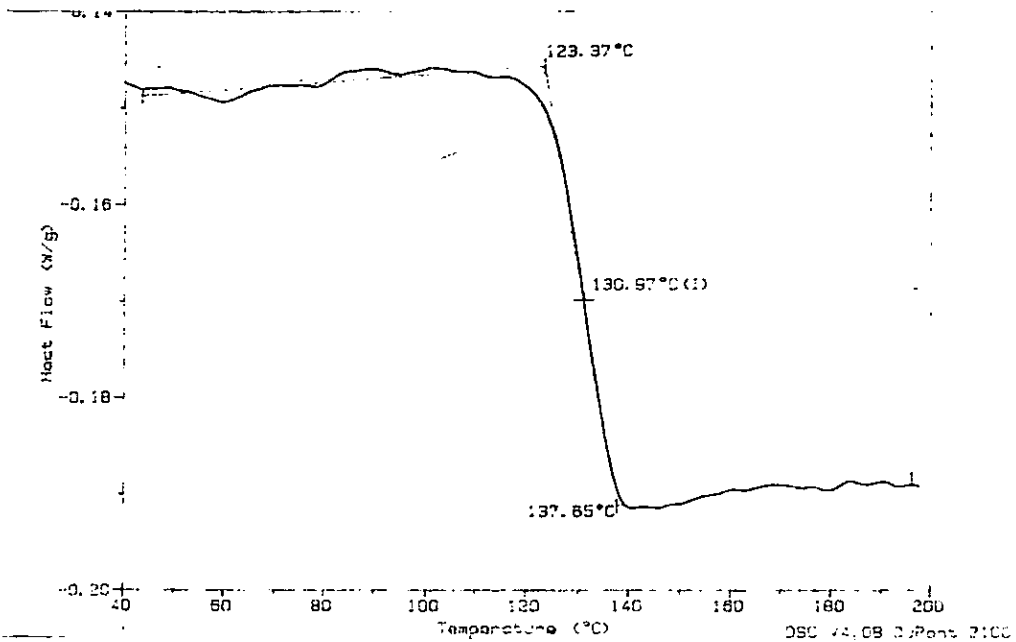
TERMOGRAMA 42

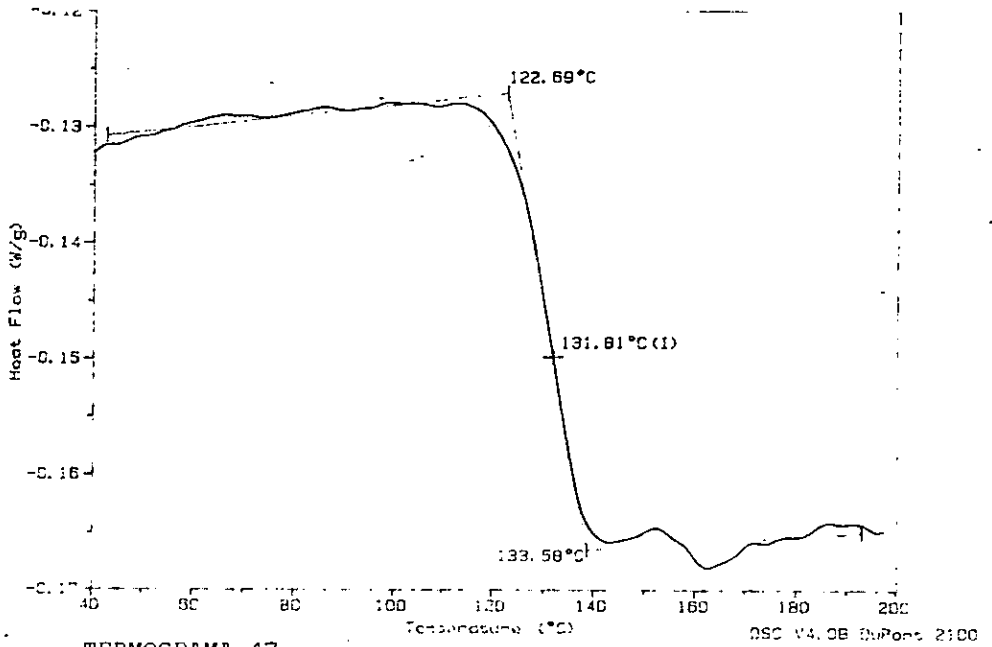


TERMOGRAMA 43

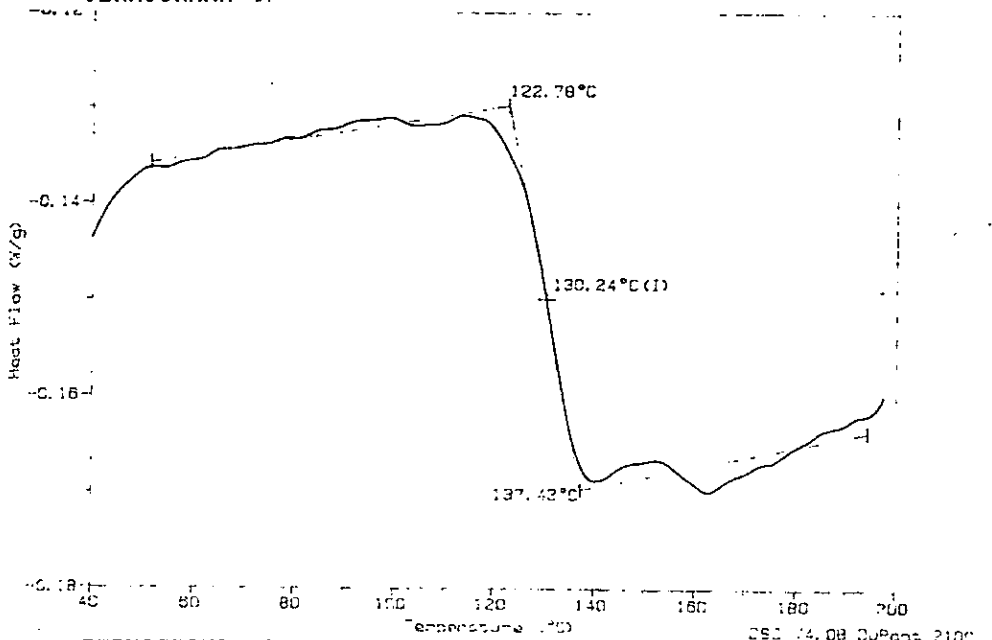


TERMOGRAMA 44

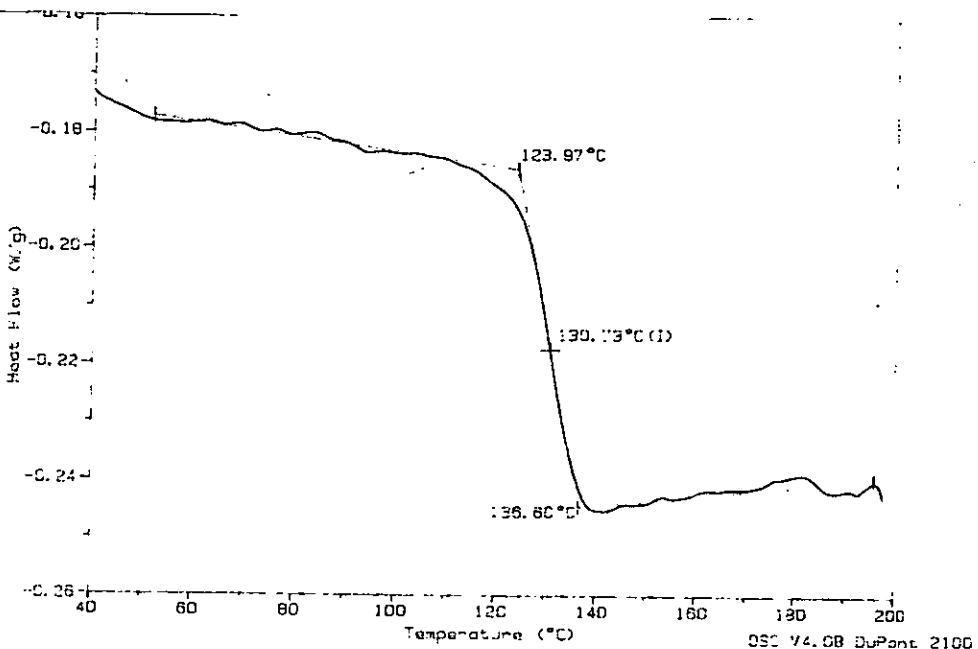




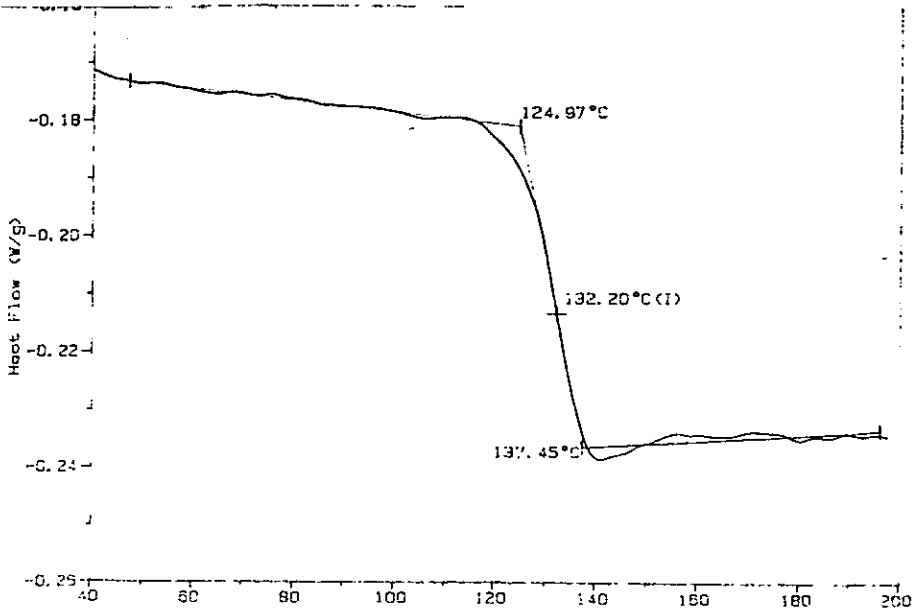
TERMOGRAMA 47



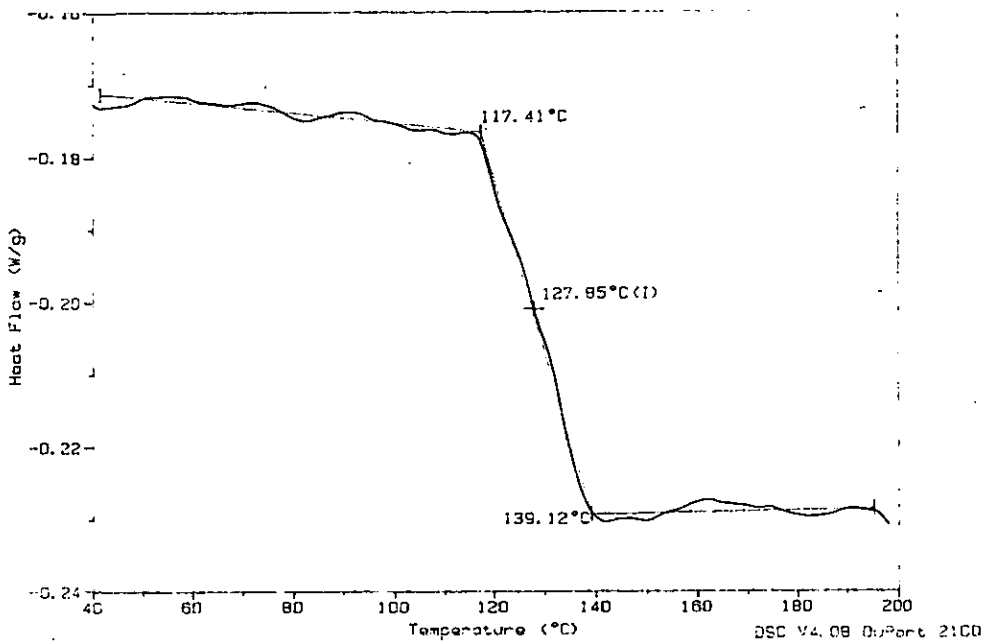
TERMOGRAMA 48



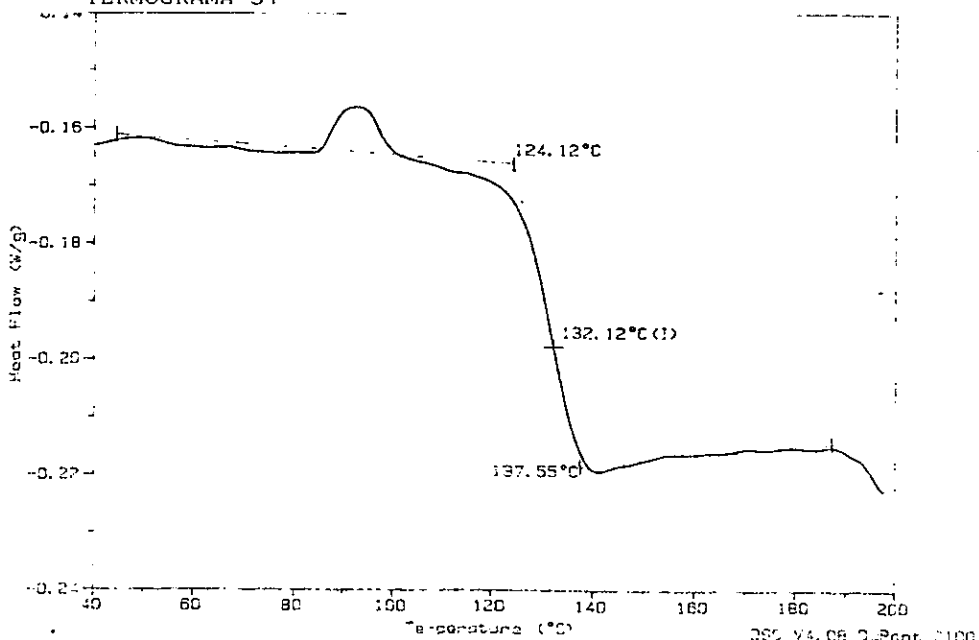
TERMOGRAMA 49



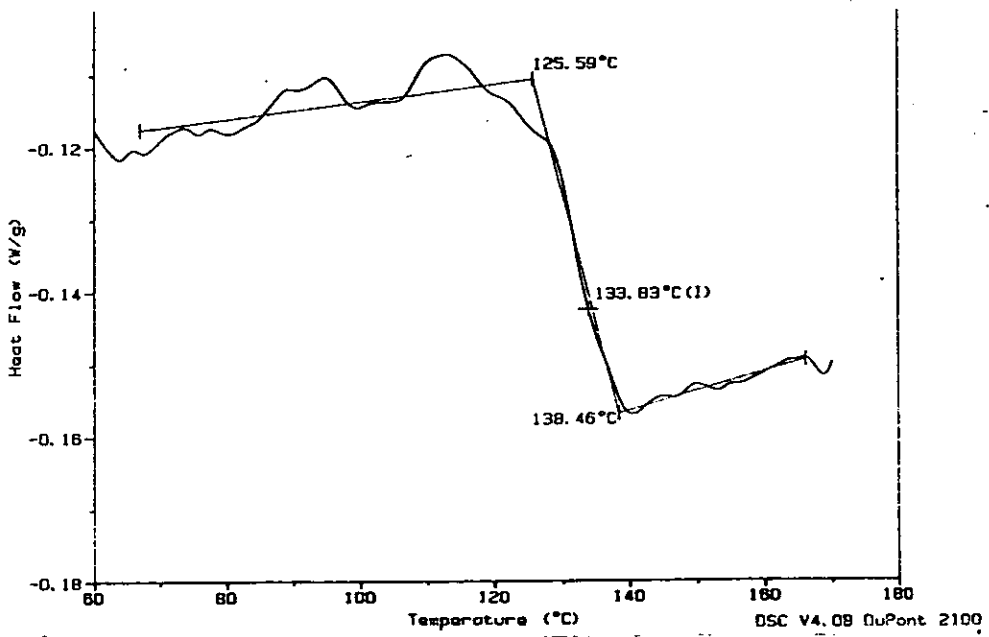
TERMOGRAMA 50



TERMOGRAMA 51



TERMOGRAMA 52

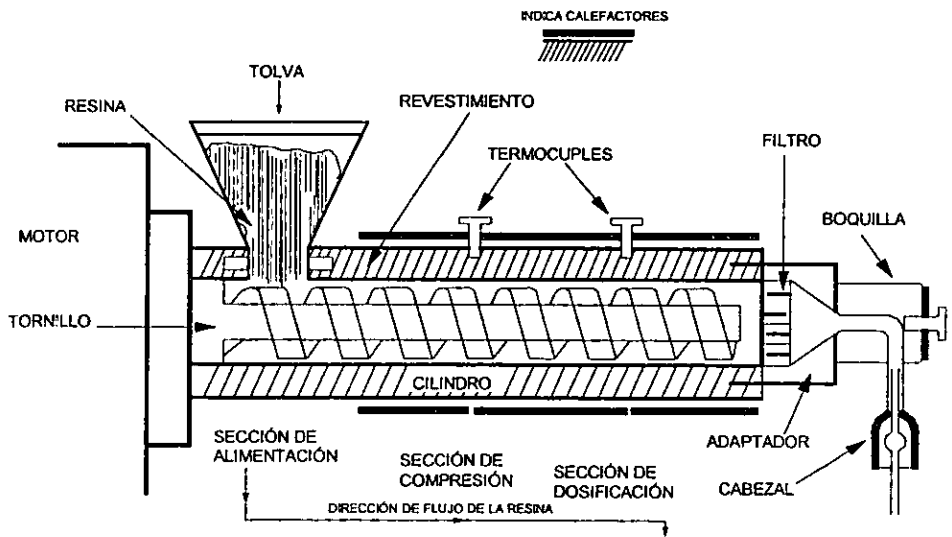


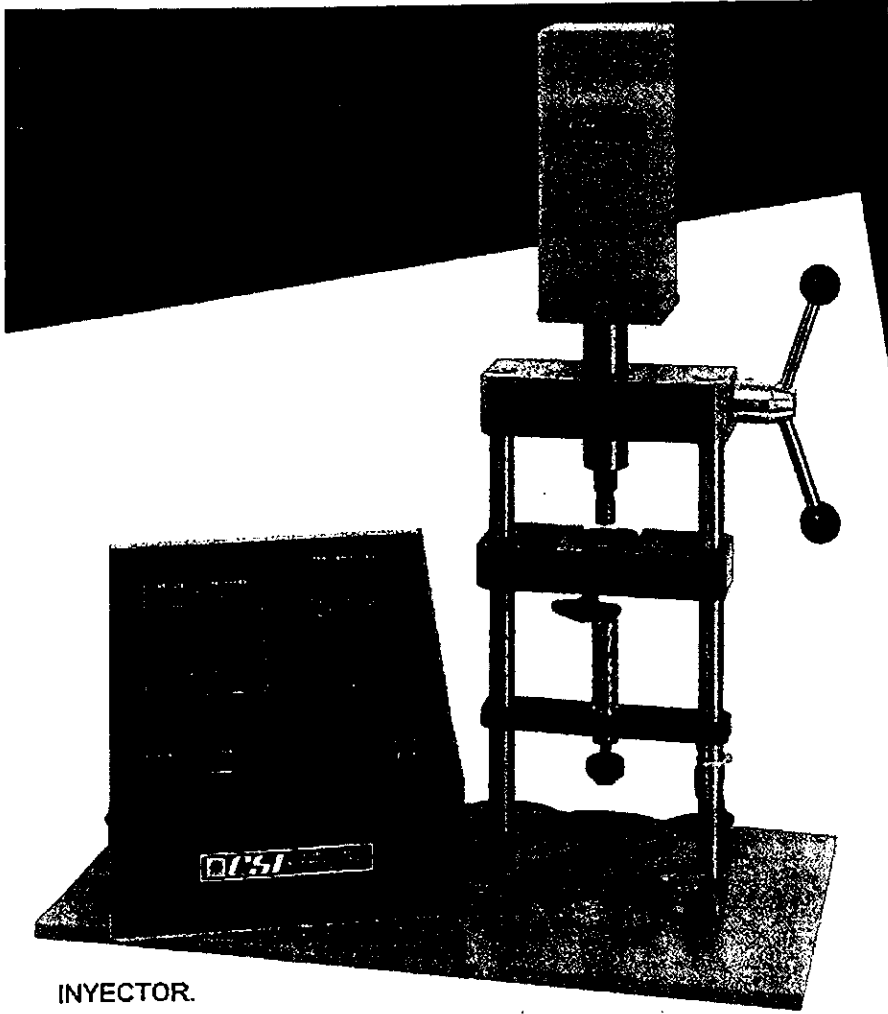
TERMOGRAMA 53



APÉNDICE 4.

EXTRUSORA.





INVECTOR.