



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO SOBRE LA COMPATIBILIDAD DE
MEZCLAS POLIESTIRENO - POLIAMIDA".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

AGUILAR LUGO CARLA DINORAH



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

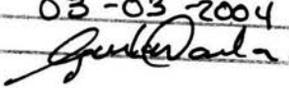
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

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

NOMBRE: Aguilar Lugo Carla

FECHA: 03-03-2004

FIRMA: 

Jurado asignado:

Presidente M.C. Marco Antonio Uresti Maldonado.

Vocal Dr. Enrique Saldivar Guerra.

Secretario Dr. Francisco López Serrano Ramos.

1er. Suplente M.C. Minerva Estela Tellez Ortiz.

2do. Suplente Dr. Eduardo Vivaldo Lima.

Laboratorio en Ciencias de Polímeros D.E.P.Q.

Facultad de Química, Edif. D, Lab. 324.

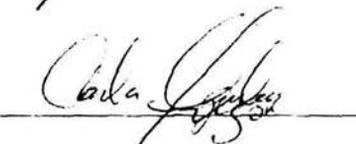
Asesor:

M.C. Marco Antonio Uresti Maldonado.



Sustentante:

Carla Dinorah Aguilar Lugo.



AGRADECIMIENTOS

Al M.C. Marco Antonio Uresti Maldonado, por darme la oportunidad de aprender y desarrollar el presente trabajo.

A los miembros del honorable jurado por sus valiosos comentarios, sugerencias y correcciones para mejorar este trabajo.

Al Técnico de laboratorio Gilberto Orta, por adiestrarme en el uso de los equipos del laboratorio.

Al Dr. Rafael Herrera y su equipo por su ayuda en la obtención de los análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis mecánico dinámico (DMA).

A la Q. Marisela GF por su ayuda en la obtención de los espectros de infrarrojo (FTIR) y su asesoramiento para su interpretación.

Al Ing. Ernesto Maury por su valiosa cooperación y ayuda en lo que se refiere al uso de la PC.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

ÍNDICE.

Página

INTRODUCCIÓN.	1
OBJETIVOS.	2
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.	3
1.1. Generalidades sobre los polímeros y definiciones.	3
1.2. Clasificación de los polímeros.	4
1.3. Clasificación de las resinas poliméricas.	5
1.3.1. Plásticos termofijos.	6
1.3.2. Termoplásticos.	6
1.3.2.1. Cristalinos.	8
1.3.3. Termoplásticos de ingeniería.	8
1.4. Poliamidas.	9
1.4.1. Propiedades térmicas.	11

1.5. Poliestireno.	13
1.5.1. Propiedades químicas.	14
1.5.2. Propiedades físicas y de procesamiento.	14
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.	15
2.1. Importancia de las mezclas de polímero.	17
2.2. Modalidades en obtención de mezclas de polímeros.	18
2.3. Compatibilidad de mezclas poliméricas.	20
2.3.1 Criterios termodinámicos para la determinación de la miscibilidad de las mezclas poliméricas.	24
2.3.2 Métodos de equilibrio de fases.	28
2.3.4 Medición de los parámetros de interacción polímero - polímero.	29
2.3.5 Métodos indirectos.	30
2.4. Agentes compatibilizantes.	33
2.4.1 Preparación de polímeros funcionalizados.	34
2.4.2 Funcionalización del poliestireno.	36

2.4.3 Sulfonación del poliestireno.	37
2.4.4. Procesamiento reactivo.	39
2.5. Caracterización fisicomecánica de polímeros.	40
2.5.1. Propiedades térmicas.	40
2.5.1.1. Calorimetría diferencial de barrido.	40
2.5.2. Propiedades mecánicas.	43
2.5.2.1. Comportamiento viscoelástico.	43
2.5.2.2. Análisis mecánico dinámico.	44
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.	46
3.1. Materiales.	46
3.2. Equipo.	47
3.3. Diseño de experimentos.	47
3.3.1. Preparación de poliestireno sulfonado.	47
3.3.2 Preparación de las mezclas PS-PA y PS-PSS-PA	50
3.3.3. Preparación de muestras para DSC, DMA y FTIR.	52

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	54
4.1. Análisis poliestireno sulfonado (SPS).	54
4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	55
4.3. Infrarrojo por Transformada de Fourier. (FTIR)	60
4.4. Análisis mecánico dinámico (DMA)	62
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.	65
BIBLIOGRAFÍA	66
APÉNDICE A.	69
APÉNDICE B.	75
APÉNDICE C.	78

INTRODUCCIÓN.

En años recientes, la compatibilización de diferentes polímeros con poliamidas ha sido objeto de numerosos estudios de gran interés, lo cual se puede atribuir a su importancia comercial. La presencia de grupos amida a lo largo de la cadena del polímero ofrece sitios para interacciones específicas, lo cual se puede utilizar ventajosamente para la compatibilización de poliamidas ⁽¹⁾ con otros polímeros. Se sabe que los grupos ácidos interaccionan con los grupos amida de las poliamidas, ya que estas contiene grupos – NH de carácter básico. El uso de un grupo ácido como agente funcional compatibilizante parece ser una elección obvia, así es que se han utilizado grupos derivados de ácidos carboxílicos y sulfónicos para la compatibilización de poliamidas con diferentes polímeros, especialmente poliestireno. ^(13, 14)

El poliestireno es relativamente fácil de funcionalizar con grupos derivados del ácido sulfónico, para producir poliestireno sulfonado con contenidos de hasta un 20% en mol de grupos ácido sulfónico ⁽²¹⁾. El poliestireno no funcionalizado es inmisible con poliamidas y se ha encontrado que el uso de poliestirenos sulfonados es una ruta efectiva para compatibilizar poliestireno con otros polímeros que contienen hidrógeno. La presencia de grupos iónicos en el poliestireno permite aumentar la miscibilidad con diferentes polímeros polares tales como el poli (óxido de etileno), el poli (óxido de propileno), la policaprolactama, el poli (cloruro de vinilo), el poli (etilen tereftalato), etc. ^(6, 11)

Las poliamidas constituyen una importante clase de polímeros comerciales con una gran variedad de aplicaciones que van desde termoplásticos de ingeniería hasta fibras, por lo que el mejoramiento de algunas propiedades en las poliamidas, por ejemplo: resistencia a la impacto, permeabilidad al vapor de agua, etc. es de considerable interés en aplicaciones en la industria y en la vida diaria; en este trabajo se propone el estudio del efecto de poliestireno sulfonado como agente compatibilizante de la mezcla poliestireno (PS) – poliamida (PA), con el objeto de obtener materiales compatibles y así se han propuesto los objetivos que se enumeran a continuación.

OBJETIVOS

- Obtención del agente compatibilizante (poliestireno sulfonado, SPS) mediante sulfonación directa, la cual es simple y permite obtener poliestirenos con diferentes grados de sulfonación.
- Diseñar y preparar mezclas poliestireno (PS) – poliamida (PA) y poliestireno (PS) – poliestireno sulfonado (SPS) - poliamida (PA) por el método de extrusión reactiva, con el fin de evaluar la compatibilización del sistema poliestireno (PS) – poliamida (PA) al agregar el agente compatibilizante.
- Evaluar y caracterizar las propiedades en los sistemas antes mencionados, por medio de calorimetría diferencial de barrido, infrarrojo por transformada de Fourier y análisis mecánico dinámico. Esto con el fin de determinar las propiedades de los sistemas antes señalados y así poder determinar el efecto del poliestireno sulfonado como agente compatibilizante en mezclas de PS/PA.

CAPÍTULO I.

1. ANTECEDENTES.

1.1. GENERALIDADES SOBRE LOS POLÍMEROS Y DEFINICIONES.

Se entiende por plástico a aquellos materiales que son capaces de fluir, dárselos forma o moldearse, con o sin aplicación de calor. Los plásticos son polímeros o macromoléculas de alto peso molecular, de tipo orgánico, no biológicos, los cuales pueden ser de origen natural o sintético.

Un polímero, (del griego poly: muchos, meros: parte o unidad) es una macromolécula construida mediante la repetición de simples unidades químicas más pequeñas que reciben el nombre de monómeros, dependiendo del tipo de monómero, las cadenas pueden contener combinaciones de dos o más de los siguientes elementos: carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, silicio, cloro, flúor y azufre. La longitud de la cadena del polímero está especificada por el número de unidades repetitivas en la cadena, en los plásticos normalmente se repiten estas unidades de 1,000 a 1,000,000 de veces. Las propiedades físicas y mecánicas de los plásticos están directamente relacionadas con el tipo de unión entre las cadenas moleculares, así como la propia extensión de la cadena y el tipo de monómero usado.

Los polímeros combinados con aditivos, refuerzos y/o cargas, producen compuestos que pueden tomar forma o moldearse por calor y presión en estado semilíquido o fluido; en su estado endurecido, al enfriarse, pueden ser trabajados con gran precisión dimensional, cortados y acabados.^(2, 3)

Cuando los polímeros son derivados de una simple unidad repetitiva, reciben el nombre de homopolímeros; si las macromoléculas consisten de cadenas estructuradas a partir de dos o más unidades repetitivas químicamente diferentes, unidas en una secuencia más o menos regular, se llaman copolímeros.⁽³⁾

1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.

Los polímeros se pueden clasificar de diferentes maneras:

- Por el tipo de reacción de polimerización se clasifican en polímeros de adición y en polímeros de condensación.
- Según el proceso de polimerización utilizado: masa, suspensión, solución, etc.
- Por el tipo químico de monómero: poliolefinas, poliésteres, poliamidas.
- De acuerdo a su aplicación: termoestables ó termofijos; termoplásticos, fibras, plásticos de ingeniería, laminados, etc. ⁽²⁸⁾
- En función de su estructura y de las condiciones de trabajo a que son sometidos en sus usos finales: fibras, elastómeros, adhesivos, plásticos y recubrimientos.

Cada una de estas aplicaciones ha dado lugar a una industria de gran valor económico, que a nivel mundial tiene un crecimiento del 8 % anual ⁽⁹⁾. A continuación se señalan algunos de los hechos importantes acerca de los productos mencionados:

1) Las fibras: son polímeros altamente cristalinos (debido a fuerzas secundarias), con las regiones cristalinas orientadas en la dirección axial de la fibra. Las fibras presentan poca elasticidad, mucho menor que la de los elastómeros y los plásticos; se distinguen por su alta resistencia a la tracción, su alta resistencia a la deformación, su baja absorción de humedad y su peso ligero; con frecuencia muestran una temperatura de fusión bien definida.

2) Los Elastómeros: son polímeros predominantemente amorfos, con temperaturas de transición vítrea muy bajas y con un cierto grado de entrecruzamiento, el cual previene la movilidad global de las cadenas (deslizamiento de una sobre otra); por lo que se reblandecen por la acción del calor sin llegar a fundirse. Tienen una alta capacidad de estiramiento y son muy elásticos. La elasticidad es impartida al material por sus largas cadenas flexibles con fuerzas intermoleculares débiles.

3) Plásticos o resinas: son polímeros amorfos o cristalinos, cuya temperatura de transición vítrea está por encima de la temperatura ambiente. Las regiones cristalinas, cuando existen, están orientadas al azar. Los plásticos pueden ser duros y quebradizos a temperaturas ordinarias, se pueden suavizar y moldear a altas temperaturas. ⁽⁵⁾

1.3. CLASIFICACIÓN DE LAS RESINAS POLIMÉRICAS.

Por su comportamiento térmico, los plásticos se pueden clasificar como Termofijos y Termoplásticos.

1.3.1. PLÁSTICOS TERMOFIJOS.

Son aquellos que son capaces de formar enlaces tipo red, provocando alta rigidez en su estructura. Este tipo de enlace ocasiona que al ser calentados se descompongan en lugar de reblandecerse.

Estos materiales poseen altas temperatura de deformación bajo carga, sólo pueden moldearse una sola vez y no admiten reproceso. Como ejemplos se tienen las resinas fenólicas, melamínicas, uréicas, epóxicas, alílicas, alquídicas, etc.

También se establecen diferencias muy importantes por el tipo de proceso mediante el cual los termofijos son moldeados, ya que éstos se curan por acción de catalizadores para ser moldeados, pero una vez endurecidos no se reblandecen nuevamente al aplicárseles calor, de ahí la diferencia en el equipo de moldeo empleado para cada clase de materiales.⁽⁷⁾

1.3.2. TERMOPLÁSTICOS.

Son aquellas resinas que se reblandecen por aplicación de calor y fluyen auxiliados por presión. Al enfriarse solidifican, siendo el ciclo reversible; por lo cual pueden ser remodelados varias veces sin pérdida apreciable de propiedades. Esto se debe a que forman cadenas lineales y no entrecruzadas, teniendo uniones muy débiles, por lo que cuando se les aplica calor se reblandecen y fluyen fácilmente antes de quemarse. En este grupo se encuentran las resinas estirénicas, acrílicas, celulósicas, vinílicas, poliolefinicas, etc.

Si se gráfica la viscosidad (que es una medida de la resistencia al flujo de un material), contra la temperatura para los termoplásticos y termofijos, se observa el comportamiento mostrado en la Figura 1.1

En estas gráficas se observa que en los termoplásticos a medida que se incrementa la temperatura, su viscosidad disminuye, pasando del estado sólido al estado donde el material es capaz de fluir; y al volverse a enfriar se endurece nuevamente. Este ciclo puede repetirse varias veces.

Mientras que los termofijos disminuyen su viscosidad en una primera etapa después se realiza el curado, donde experimenta una reacción química por la acción del calor, catalizador o luz ultravioleta, etc. Finalmente, se incrementa nuevamente su viscosidad conduciendo al polímero a un estado en el que no se puede volver a fundir. ⁽⁶⁾

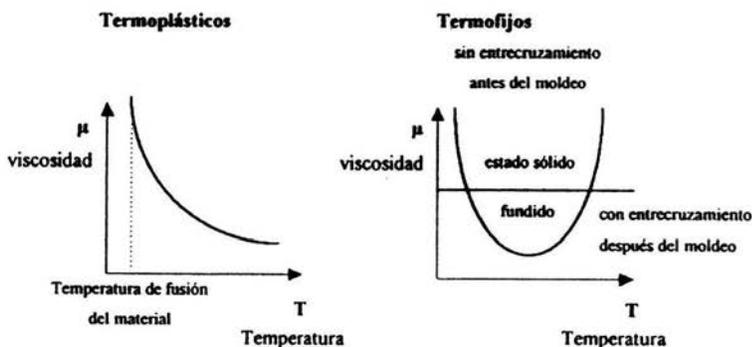


Figura 1.1. Gráficas de μ vs. T en termoplásticos y termofijos.

A su vez, los termoplásticos se clasifican de acuerdo a su estructura en amorfos y cristalinos. Algunos polímeros tienen algún grado de cristalinidad, pero ninguno de ellos es 100% cristalino, el grado de cristalinidad depende de como las cadenas están estructuralmente constituidas y ordenadas.

Cuando las cadenas tienen un alto grado de desorden, el polímero será amorfo (transparente). Como ejemplos están el poliestireno (PS), policarbonatos, acetato de celulosa, etc.

1.3.2.1. CRISTALINOS.

Un polímero cristalino, bajo la influencia de un esfuerzo externo, tenderá a orientarse por sí mismo, tanto que sus cristales son estirados en dirección de la fuerza (opacos). Ejemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), etc.

1.3.3. TERMOPLÁSTICOS DE INGENIERÍA.

Los puntos de reblandecimiento relativamente bajos de los termoplásticos, que son esenciales para el moldeo por inyección, suponen una desventaja en aplicaciones a altas temperaturas; sin embargo, en las décadas de los 60 y 70 aparecieron resinas más caras con alta resistencia a temperaturas elevadas. En la actualidad, se pone especial énfasis en termoplásticos de alta resistencia térmica, moldeables por inyección denominados resinas de ingeniería o de alta prestación; son productos sofisticados que pueden competir con metales y productos cerámicos.

El término resina de ingeniería o de alto desempeño se aplica normalmente a termoplásticos con alto módulo de flexión y altas temperaturas de flexión bajo carga. El primero es superior a 6×10^4 kg/cm² y la segunda se sitúa normalmente por encima de 125^oC. Los termoplásticos de ingeniería incluyen polímeros con propiedades especiales como alta estabilidad térmica, buena resistencia química y al medio ambiente, transparencia, buenas propiedades eléctricas y otras características útiles.

Existen ocho familias diferentes de plásticos de alto desempeño que son clasificados como plásticos de ingeniería: poliamidas (nylons), policarbonatos, óxido de polifenileno, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS, grado ingeniería), poliésteres termoplásticos (polietilentereftalato, PET), polisulfonas y el sulfuro de polifenileno.

Una porción importante de éstos plásticos se procesa mediante moldeo por inyección y se usan para reemplazar metales como zinc, magnesio y aluminio. La principal demanda para los plásticos de ingeniería se encuentra en la transportación, en productos eléctricos y electrónicos, en máquinas de negocios y en diversos aparatos donde estos plásticos compiten con metales, vidrio, cerámicas y entre ellos mismos.⁽⁸⁾

1.4 POLIAMIDAS.

Las poliamidas (PA) son amorfas o semicristalinas. La cadena de polímero puede consistir de componentes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Se conocen comercialmente más de 60 diferentes poliamidas.

En general, las poliamidas tienen una buena fortaleza y resistencia a la fatiga. Los valores en módulo de tensión en la matriz se puede incrementar por la incorporación de monómeros aromáticos dentro de la cadena principal. Las poliamidas aromáticas saturadas tienen una alta resistencia a la propagación de la flama. Las temperaturas de descomposición para la mayoría de las poliamidas alifáticas y alifáticas-aromáticas, están alrededor de 280-300⁰C, limitando la temperatura de procesamiento.

Las propiedades de las poliamidas son altamente dependientes sobre las interacciones en los enlaces polares amida. El enlace amida interacciona entre las cadenas de polímero dentro de la estructura cristalina vía puentes de hidrógeno y son particularmente fuertes en las fases

amorfas. Esto también causa la absorción de agua, la cual está relacionada con la proporción metileno-amida. La absorción de agua decrece la estabilidad dimensional del polímero, reduce la temperatura de transición vítrea (T_g), efecto plastificante e incrementa la dureza del material. La magnitud en la reducción de la T_g con respecto a la humedad relativa depende de los cambios sobre la cantidad de enlaces amida y rigidez en la cadena. Una mayor disminución en el módulo de tensión a temperatura ambiente resultan cuando las T_g 's disminuyen de 500 hasta por debajo de 0 °C. Otras propiedades físicas (por ejemplo: constante dieléctrica, permeabilidad al agua) también cambian considerablemente.

Las poliamidas son muy compatibles por las técnicas de compatibilización in situ (extrusión reactiva) debido a la presencia de grupos terminales amida o carboxilo. Los grupos carboamida también se pueden obtener por puentes de hidrógeno. ⁽⁸⁾

En la elaboración del presente trabajo se prepararon las mezclas con poliamida amorfa; usada por su fuerte resistencia al deterioro, alta resistencia química, resistencia al deslizamiento y bajo coeficiente de fricción.

1.4.1. PROPIEDADES TÉRMICAS.

Las resinas de nylon están caracterizadas por un marcado punto de fusión a altas temperaturas, como se verifica en la Tabla 1.1.

Nylon	Temperatura
	^o C
Nylon 6	220
Nylon 6,6	260
Nylon 6,6/6	243
Nylon 6,10	215

Tabla 1.1. Temperaturas de fusión de varios tipos de nylon.

Aún a temperaturas elevadas, justamente por encima del punto de fusión, los nylons retienen sus formas a causa de sus estructuras parcialmente cristalinas y las altas fuerzas de cohesión ejercidas entre las moléculas por los puentes de hidrógeno. En comparación con otros polímeros, principalmente termoplásticos amorfos, que presentan un intervalo de reblandecimiento, las temperaturas de procesamiento de las poliamidas, siempre tienen que ser superiores al punto de fusión.

El nylon es un termoplástico cristalino con un bajo coeficiente térmico de expansión lineal. Las resinas reforzadas, en particular, experimentan pequeños cambios dimensionales cuando cambian las temperaturas; sin embargo, la expansión lineal de las resinas cristalinas reforzadas depende sobre la orientación de la fibra cristalina.

Las temperaturas de distorsión por calor o deflexión bajo carga -ASTM D 648- , para resinas de nylon secas se muestran en la Tabla 1.2.

El desempeño en las partes de nylon expuestas al calor dependen de las propiedades térmicas específicas en la resma de interés, la duración de exposición, la naturaleza de la fuente de calor y la carga mecánica impuesta, así también como el diseño en el moldeo. Consecuentemente, la temperatura de deformación bajo carga desplegadas en partes del nylon no pueden ser estimadas directamente de los valores de temperatura obtenidas a través de varias pruebas estandarizadas, no importa que los valores pudieran ser utilizados como una guía o como medidas de comparación.

Tipo de nylon	264 psi (1.8 MPa)	66 psi (0.5 MPa)
	°C	°C
Nylon 6	54-91	160-180
Nylon 6,	100-104	190
Nylon 6,10	65-85	195

Tabla 1.2. Temperaturas de distorsión o de deflexión bajo carga de 3 tipos de nylon.

Para obtener buena resistencia a temperaturas de añejamiento es necesario estabilizar el nylon. El comportamiento de las diversas resinas de nylon, en exposición a altas temperaturas se puede comparar por gráficas en perfiles de temperatura. Para un tiempo dado, presentan la temperatura en °F hacia el cual la resistencia a la tensión disminuye al 50% del valor inicial. La escala de tiempo va desde 100 a 20,000 horas. ⁽⁹⁾

1.5. POLIESTIRENO.

Los poliestirenos (PS) corresponden a los grupos de termoplásticos de gran volumen en los que también incluyen al polietileno, polipropileno y al poli (cloruro de vinilo). A causa de sus propiedades especiales, el poliestireno puede ser utilizado en un gran número de aplicaciones.

Los artículos moldeados con poliestireno son materiales duros, rígidos y transparentes con un alto brillo. Existen los poliestirenos más comunes descritos como de uso general (GP), pero también se usan los términos, tales como, poliestireno estándar, poliestireno normal, poliestireno cristal.

Por debajo de los 100 °C, los artículos moldeados con poliestireno se solidifican para dar materiales tipo vidrio, con refuerzo mecánico adecuado, con buenas propiedades dieléctricas y buena resistencia hacia un gran número de agentes químicos para diversas aplicaciones.⁽²⁵⁾

Por encima de su punto de ablandamiento o reblandecimiento, el poliestireno cristal se comporta como un fundido, el cual puede ser finalmente procesado por técnicas tales como; moldeo por inyección o extrusión.

Las propiedades mecánicas en los artículos moldeados con PS cristal pueden ser considerablemente perfeccionadas por la adición de elastómeros, generalmente polibutadieno. Los artículos moldeados con estireno-butadieno son conocidos generalmente como poliestirenos de alto impacto, HIPS por sus siglas en inglés. Las partículas elastoméricas dentro del poliestireno de alto impacto, a menudo, tienen un diámetro de 1-10

μm; por lo tanto, son visibles por dispersión de luz y la transparencia se pierde en los artículos moldeados con poliestireno. La secuencia aniónica de la copolimerización en bloque del estireno y butadieno permite la producción de un poliestireno de alto impacto transparente.

1.5.1. PROPIEDADES QUÍMICAS.

Las propiedades químicas son similares para el poliestireno atáctico y el poliestireno de alto impacto. El poliestireno siendo una cadena hidrocarbonada lineal con grupos fenilo injertados en ambos lados de la cadena, en promedio cada segundo átomo de carbono; se disuelve en hidrocarburos aromáticos (tolueno, etilbenceno), hidrocarburos halogenados, éteres alifáticos (Tetrahidrofurano), ésteres (etil acetato) y cetonas (butanonas); pero no en hidrocarburos alifáticos (hexano) ni en alcoholes (metanol, etanol).

Durante ciertas condiciones, los ácidos oxidantes dan lugar a la degradación oxidativa; sin embargo, los artículos de poliestireno son resistentes a ácidos diluidos, álcalis y soluciones salinas. La exposición a la radiación ultravioleta en presencia de oxígeno causa el amarillamiento y empobrecimiento de propiedades, particularmente en el poliestireno de alto impacto modificado con polibutadieno. Las reacciones sobre los dobles enlaces restantes, traen una pérdida gradual de los componentes blandos (con respecto a las propiedades elásticas). Este daño puede ser suprimido pero no completamente inhibido mediante la adición de estabilizadores o estabilizantes. Por lo tanto, el poliestireno generalmente no se utiliza en áreas de aplicación donde se requiere resistencia a la intemperie.

La temperatura de autoignición del poliestireno y del poliestireno de alto impacto es de 490°C ⁽²⁵⁾, frecuentemente, los artículos de poliestireno están clasificados como moderadamente inflamables y como de baja combustión. La inflamabilidad en artículos moldeados con poliestireno de alto impacto especial se puede reducir considerablemente con la adición de aditivos (por ejemplo, compuestos organobromados), para dar productos que están clasificados como de baja inflamabilidad. La principal área de aplicación de esos productos es en el sector eléctrico.

1.5.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y DE PROCESAMIENTO.

El comportamiento mecánico y reológico del poliestireno, está determinado predominantemente por sus masas moleculares promedio (normalmente de 50,000-400,000). La resistencia mejora cuando aumenta el tamaño de la cadena, pero aumenta la viscosidad del fundido ocasionando dificultades durante el procesamiento. Lubricantes tales como el estearato de butilo o aceites parafínicos se pueden adicionar para disminuir la viscosidad del poliestireno y el poliestireno de alto impacto, sin embargo, éstos agentes también abaten el punto de reblandecimiento.

Los grados de poliestireno, con propiedades de flujo muy buenas o buenas son usados principalmente para el procesado en máquinas de moldeo por inyección. La baja viscosidad de los polímeros fundidos permite tiempos de residencia cortos. Los poliestirenos con alto peso molecular, alta resistencia y resistencia a la temperatura de deflexión bajo carga, se prefieren para extrusión de películas y láminas. Por lo tanto, los artículos terminados con poliestireno pueden exhibir anisotropía en sus propiedades mecánicas, paralela y perpendicular a la dirección del procesamiento. La resistencia al impacto del HIPS es más alta que el de poliestireno debido a su componente elastomérico pero pierde transparencia. El procesado no es alterado significativamente por la fase de polibutadieno, sin embargo, el punto de reblandecimiento, el módulo de elasticidad y la dureza son menores que en aquellos artículos moldeados con poliestireno.^(12,16)

En la tabla 1.4 se presentan las propiedades físicas más importantes para el poliestireno y el poliestireno de alto impacto.

Propiedad	Método de Prueba	Valores típicos	
		resina de PS	resina de HIPS
Densidad, g/cm ³	ASTMD 792	1.05	1.03-1.05
Módulo de tensión, MPa	ASTM D 638	3000-3400	1600-2800
Resistencia a la tensión en el punto de cedencia,	ASTM D 638	35-60	20-45
punto de ruptura, %	ASTM D 638	1.5-3	25-70

Tabla 1.4. Datos físicos para el PS y el HIPS.

CAPÍTULO II.

2. MARCO TEÓRICO.

2.1. IMPORTANCIA DE LAS MEZCLAS DE POLÍMERO.

En los últimos años ha existido una gran actividad en la investigación y desarrollo de mezclas poliméricas. Diversos son los motivos que explican ésta dedicación de los investigadores y técnicos de desarrollo a las aleaciones. En primer lugar se ha podido comprobar que mediante una adecuada combinación de polímeros ya disponibles y obtenibles por métodos seguros es posible llenar importantes lagunas tecnológicas en el conjunto del área de los termoplásticos. Esto significa entre otras cosas, que con auxilio de la tecnología de las aleaciones, pueden concebirse y obtenerse materiales termoplásticos de moldeo cuyos perfiles de propiedades características no pueden lograrse (o se logran sólo de un modo aproximado) en los polímeros base puros, sin mezclar.

Otra causa de lo atractivo de las mezclas, desde el punto de vista del fabricante de polímeros, es el criterio “tiempo de desarrollo”. La experiencia ha puesto de manifiesto que el tiempo transcurrido desde el inicio de la investigación propuesta, con el subsiguiente desarrollo hasta la comercialización en el caso de las mezclas, es sensiblemente más corto que cuando se trata de nuevos polímeros base. Para las aleaciones poliméricas puede contarse con un espacio de 3 a 5 años entre el comienzo de los estudios y el lanzamiento al mercado del producto, mientras que para plásticos de nueva síntesis se necesitan de 8 a 10 años. El motivo de ésta ventaja es que para el desarrollo y comercialización de las aleaciones ya se dispone de las materias primas, de los métodos de obtención y las instalaciones necesarias.⁽¹⁷⁾

2.2. MODALIDADES EN OBTENCIÓN DE MEZCLAS DE POLÍMEROS.

Las mezclas de polímeros son estructuralmente mezclas de diferentes homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. Los copolímeros, terpolímeros, etc.; pueden ser al azar, alternados, por injerto, en bloques, tipo estrella o peine y éstos constituyen el nivel de polímeros. En la Figura 1.3 se muestra una clasificación de aleaciones poliméricas en términos de sus métodos de preparación.⁽¹¹⁾

Una mezcla mecánica se lleva a cabo por un mezclado en fundido en un mezclador de rodillos, en un extrusor o en cualquier equipo de mezclado intensivo por medio de presión o esfuerzos a temperaturas elevadas. Para mezclas de polímeros amorfos, la temperatura del proceso debe estar por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada uno de los constituyentes, o por encima de la temperatura de fusión (T_m), en el caso de mezclas que contengan polímeros semicristalinos.

Dependiendo de la estabilidad térmica del polímero que se esté mezclando, los esfuerzos mecánicos generados durante el procesado pueden iniciar alguna degradación de polímero, promoviendo la generación de radicales libres; si estos radicales libres reaccionan con el polímero presente se obtendrá un copolímero en injerto o en bloque y la aleación estará referida como mecanoquímica.

Una aleación química está hecha por reacciones in situ y entrecruzamiento de los constituyentes poliméricos, produciéndose una interpenetración de cadenas entrecruzadas en redes de polímeros estructuralmente diferentes. Las tres modalidades principales de éste tipo de aleaciones son: redes interpenetrados de polímeros (IPN's), redes semi-interpenetradas de polímeros (SIN's) e interpenetrado en redes elastoméricas (IEN's).⁽¹¹⁾

Existen diferentes maneras para la obtención de mezclas poliméricas, en solución, en fundido, en mezclado de látex, etc. Las mezclas hechas por solución se preparan disolviendo los constituyentes poliméricos en un disolvente común, la solución debe tener la misma viscosidad para posteriormente someterse a un mezclado intensivo. Para obtener la aleación de los constituyentes, la solución resultante puede ser coagulada, "espreada", etc.; posteriormente, se puede usar un proceso de fundido para formar los "pellets" de la mezcla.⁽¹¹⁾

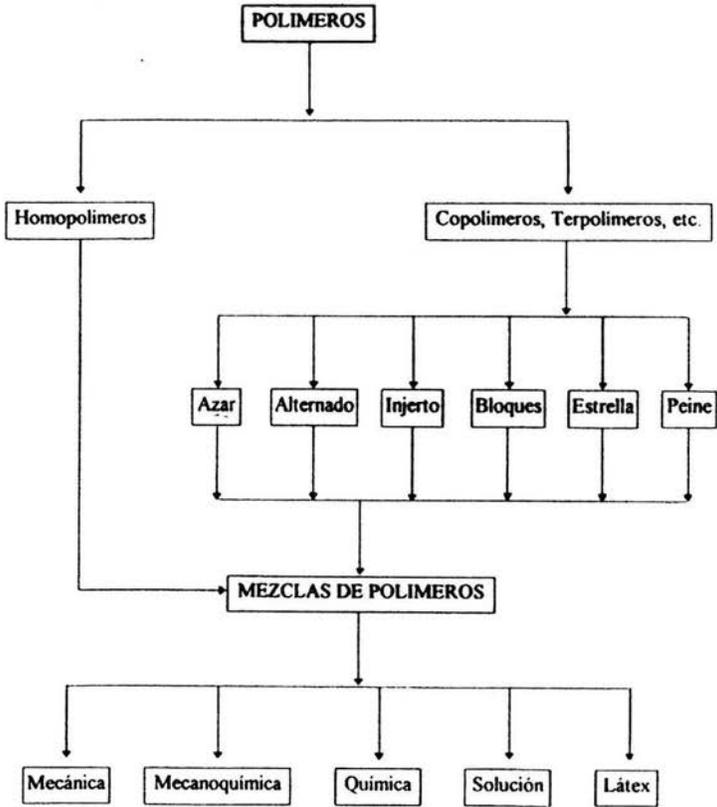


Figura 1.3. Clasificación de aleaciones poliméricas.

2.3. COMPATIBILIDAD DE MEZCLAS POLIMÉRICAS.

El término mezcla polimérica se refiere a la mezcla de dos o más polímeros. Los componentes individuales pueden ser mezclados por fusión o por disolución. Las mezclas pueden ser homogéneas o heterogéneas a escala microscópica.

La compatibilidad no exhibe características de segregación de polímero. Una mezcla que es heterogénea a nivel macroscópico debe ser incompatible. Bajo inspección microscópica una mezcla de polímeros miscibles presenta una sola fase a un nivel molecular, moléculas de polímero A mezcladas con polímero B, esto se representa en la Figura 1.4. ⁽¹⁸⁾

Para que una mezcla binaria sea miscible, las atracciones entre los dos polímeros tienen que superar parcialmente la fuerza cohesiva intramolecular que presentan cada uno de los polímeros. Atracciones interpoliméricas resultan de las interacciones específicas entre grupos funcionales del polímero A con diferentes grupos funcionales del polímero B; sin embargo, ésta condición raramente ocurre y solamente pocas mezclas de polímeros son miscibles. ⁽¹⁸⁾

Dependiendo del grado de miscibilidad, las mezclas se dividen en:

A) Los sistemas miscibles, los cuales exhiben una sola temperatura de transición vítrea (T_g), localizada entre las dos temperaturas de transición vítrea de los componentes. En este caso, las mezclas se comportan similarmente como si fueran un solo componente; éstas generalmente son transparentes (a menos que haya modificación de impacto) y se puedan moldear en distintas formas.

En la Figura 1.5 se ilustra la temperatura de distorsión bajo carga de mezclas miscibles en función de la composición.

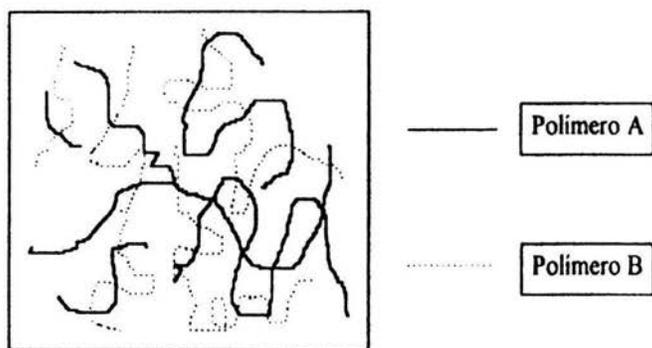


Figura 1.4. Compatibilidad de mezclas: polímero A mezclado con polímero B.

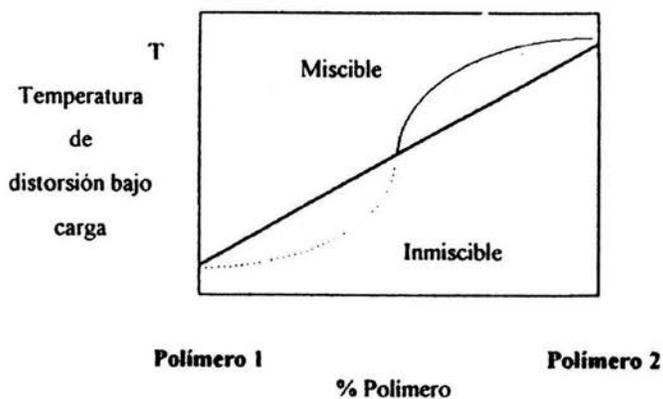


Figura 1.5. Temperatura vs. composición en mezclas miscibles.

B) Las mezclas que exhiben una baja miscibilidad son las más comunes en el mercado; algunos ejemplos conocidos comercialmente son el PVC/ABS, Policarbonato/ABS y PVC/Acrílico. ^(15,18)

Una posible morfología para mezcla de polímeros se presenta en la Figura 1.6, donde el polímero A forma una separación de fase del polímero B. Esta es la morfología de una mezcla inmiscible y es más común que una mezcla miscible la cual presenta una sola fase.

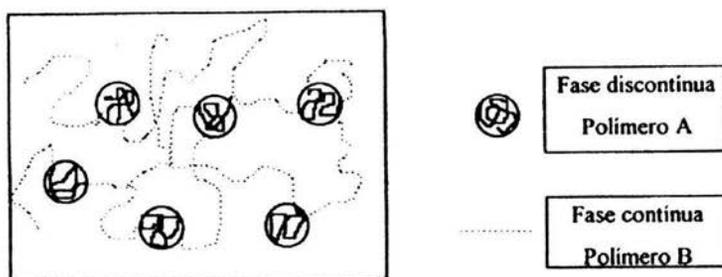


Figura 1.6. Morfología para mezclas inmiscibles.

El polímero presente en la más baja concentración usualmente forma una fase discontinua o discreta (dominio); mientras que el polímero presente en la más alta concentración forma una fase continua.

Frecuentemente, una mezcla de dos polímeros ni es totalmente miscible ni completamente inmiscible. Polímeros parcialmente miscibles podrían formar una mezcla completamente miscible cuando cada uno de los polímeros esté presente en cantidades pequeñas; sin embargo, éstas mezclas tienden a la separación de fases

En composiciones donde las mezclas de polímeros parcialmente miscibles están en dos fases, éstas fases no tienen límites bien definidos, ya que las moléculas de polímero A pueden penetrar significativamente dentro de la fase del polímero B y viceversa; como en la Figura 1.7.

El mezclado molecular que ocurre en la interfase de una mezcla parcialmente miscible de dos fases puede estabilizar los dominios y mejorar la adhesión interfacial; lo anterior explica el porqué estas mezclas de dos fases por lo regular tienen buenas propiedades en general, muy pocas mezclas de polímeros existen en un estado de equilibrio termodinámico. El grado de mezclado intermolecular se ve afectado como una consecuencia de la historia térmica.⁽¹⁸⁾

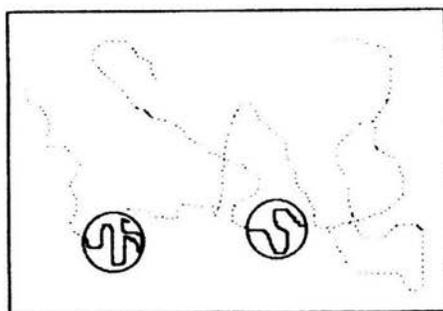


Figura 1.7. Morfología para mezclas miscibles.

2.3.1 CRITERIOS TERMODINÁMICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA MISCIBILIDAD DE LAS MEZCLAS POLIMÉRICAS.

En una mezcla polimérica hay presentes dos o más polímeros o copolímeros, estas a su vez pueden clasificarse en función de la homogeneidad que presenten. Son miscibles homogéneas a nivel molecular, lo que está asociado con el valor negativo de la energía libre de mezclado, esto es, $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$, cuando son inmiscibles estos valores son positivos. La miscibilidad de una mezcla polimérica es definida en términos del equilibrio termodinámico, el cual se considera dentro de los intervalos de variables independientes bajo las cuales la energía de mezclado tiene un valor negativo. La condición para que $\Delta G_m < 0$ pueda existir es que el valor del parámetro de interacción polímero - polímero, χ_{12} , sea negativo.⁽⁴⁾

Es importante destacar que la miscibilidad observada esta dada para un par de polímeros los cuales muestran un comportamiento diferente al mismo polímero en condiciones diferentes. La miscibilidad de mezclas poliméricas tiene una gran importancia comercial, en la que intervienen varios factores, las cuales se mencionan a continuación en orden de su importancia comercial:⁽²⁴⁾

- Polaridad.- Refiriéndonos a la similitud de la estructura de los polímeros, entre mayor sea esta similitud es más fácil encontrar miscibilidad en los polímeros.
- Atracción de grupos.- Es fácil que ocurra la miscibilidad cuando existen grupos en donde hay transferencia de carga, ión-dipolo, puentes de hidrógeno, aductos donador-aceptor o metales de transición.
- Peso Molecular.- Polímeros que poseen pesos moleculares similares, son más miscibles que en aquellos en donde sus pesos moleculares son muy diferentes, Por otro lado, polímeros con pesos moleculares bajos generan un mayor grado de azar, generando con esto un aumento en la entropía lo cual favorece la miscibilidad.

- Relación polímero/polímero.- Es posible que algunos polímero sean solubles en otros, en ciertas cantidades específicas.
- Cristalinidad.- Cuando un polímero forma cristales, se produce un sistema de dos fases, lo que genera importantes consecuencias en la compatibilidad. Cuando los dos polímeros en la mezcla forman cristales se genera otra fase en el sistema, formando dos fases cristalinas.

Para describir la miscibilidad de mezclas poliméricas termodinámicamente, en la ecuación clásica de Huggins – Flory, la energía libre de mezclado se puede expresar como en la ecuación; ⁽⁴⁾

$$\frac{\Delta G_m}{RTV} \cong \chi_{12} \phi_1 \phi_2$$

en donde R, T, V, ϕ_i , son respectivamente, la constante de los gases, temperatura, volumen molar del sistema y fracción volumen del componente $i = 1, 2$. El parámetro de interacción, χ_{12} contiene la parte entálpica y entrópica, por lo tanto esta relacionado con la temperatura y con la fracción volumen.

En la figura 1.8 se muestra la magnitud relativa y la dependencia con la temperatura para mezclas poliméricas. La razón por la cual el equilibrio termodinámico puede ser alcanzado depende de las fuerzas termodinámicas, de los coeficientes de interacción polímero-polímero, de las fuerzas reológicas y la difusividad.

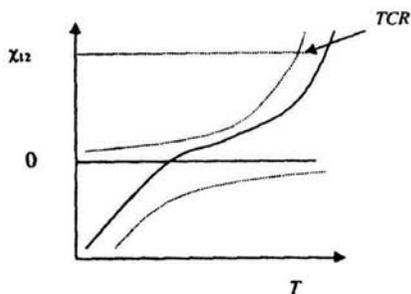


Figura 1.8

En la figura 1.8, el punto TCR indica una temperatura crítica reducida, cuando la temperatura del sistema es menor que el punto TCR la mezcla es miscible, por ejemplo, para mezclas poliméricas la miscibilidad desaparece en el calentamiento por encima del punto TCR. Hay mezclas poliméricas que por encima de este punto llegan a un estado de miscibilidad, lo que depende de la cinética de la separación de fase en la etapa de un posterior proceso de enfriamiento.⁽⁴⁾

Los métodos utilizados para la detección de la miscibilidad de mezclas poliméricas se discutirán más adelante, sin embargo en la mayoría de los casos los diagramas de fase de ΔG_m , ΔH_m o χ_{12} generalmente se pueden tomar como una medida de la miscibilidad aparente. La mayoría son gráficas de la composición dependiendo de la temperatura de transición vítrea, T_g .

Una parte importante de la termodinámica de mezclas poliméricas es la relación con las propiedades de interfase. La adición de un tercer ingrediente a una mezcla polimérica, se asemeja a un tensoactivo en una mezcla de agua - aceite. Puesto que el equilibrio termodinámico no considera la dispersión ni el tamaño de las fases, se puede estimar los efectos de compatibilización en la interfase; existen tres razones para esto:

- a) La polidispersidad de los tres ingredientes afecta a la miscibilidad del compatibilizador.
- b) Se observa frecuentemente formación de miscelas dentro de una de las fases.
- c) La velocidad de equilibrio es más lenta en comparación al bajo peso molecular del tensoactivo.

La termodinámica de mezclas poliméricas muestra dos tipos de morfología, la primera observada en la dinámica de separación de fases. El segundo tipo de morfología es controlado por el equilibrio termodinámico, en donde el tamaño y forma de las fases es determinante para la minimización de la energía total del sistema.

Los métodos que se utilizan para el estudio de la miscibilidad de mezclas poliméricas se dividen en tres grupos, los cuales son: métodos de equilibrios de fases, medición de parámetros de interacción polímero - polímero y pruebas indirectas de compatibilidad. Estos métodos de estudio, los cuales se mencionan a continuación, involucran técnicas analíticas, tales como, microscopía, espectroscopía, análisis térmicos, mecánicos, dieléctricos y de difracción. Dependiendo de la morfología del polímero, se utilizan éstas diferentes tipos de técnicas analíticas, las cuales se muestran en la Figura 1.9.⁽⁴⁾

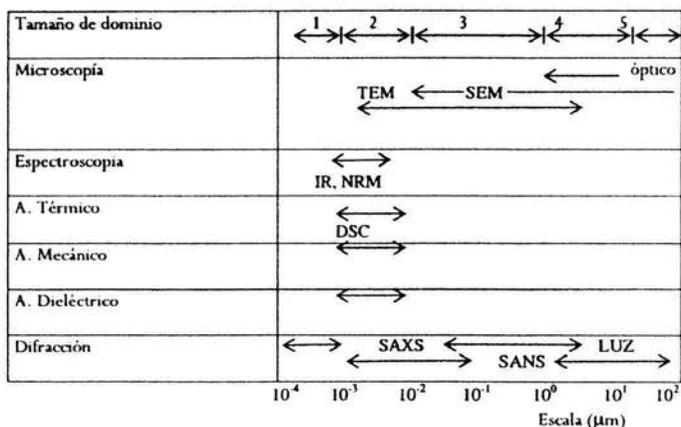


Figura 1.9 Técnicas analíticas.

2.3.2 MÉTODOS DE EQUILIBRIO DE FASES.

En mezclas poliméricas comercialmente importantes de alto peso molecular la entropía combinatoria de mezclado es despreciablemente pequeña, y la contribución del volumen libre incrementa la energía libre de mezclado. Como resultado, la miscibilidad depende también de interacciones específicas o repulsiones intramoleculares. Estas interacciones específicas son responsables de la miscibilidad, tales como, puentes de hidrógeno, momentos dipolares, presencia de grupos fenilos, transferencia de carga, interacciones ácido-base (de Lewis) o iónicas. Todos ellos contribuyen al calor de mezclado.⁽⁴⁾

Este método es rápido y fácil de usar, es aplicable a amplios intervalos de condiciones de temperatura y presión. Es utilizado en la identificación de miscibilidad, baja compatibilidad de mezclas poliméricas. Sin embargo ésta técnica no determina los efectos del peso molecular ni su distribución, la extensión de cadenas largas o corsas, la stereoquímica y la distribución de secuencias isoméricas.

El método de dispersión de luz, es aplicable solo a sistemas homogéneos, este método ha sido utilizado principalmente para equilibrio de fases en soluciones. Otro método de análisis es la velocidad ultrasónica, la cual es una herramienta de investigación para estudiar la estructura molecular y macroscópica de polímeros líquidos y sólidos.

2.3.4 MEDICIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INTERACCIÓN POLÍMERO/POLÍMERO.

Se basa principalmente en tres tipos de radiación, en donde sólo la difracción de luz y los rayos X han sido utilizados directamente para la determinación de equilibrio de fases. Los parámetros de interacción polímero/polímero, son indicadores de miscibilidad.

La formación de cristales en mezclas poliméricas es un punto muy importante a estudiar, dicho proceso puede ser vinculado a la fusión de los cristales de los polímeros puros, T_m^0 mediante la ecuación demostrada por Nishi y Wang en 1975.⁽⁴⁾

$$\left(\frac{1}{T_m}\right) - \left(\frac{1}{T_m^{(0)}}\right) = -\left(\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}}\right) \left[\frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1}\right) \phi_1 + \chi_{12} \phi_1^2 \right]$$

en donde los subíndices 1 y 2 indican al polímero y diluyente respectivamente (soluto y solvente), el subíndice u el valor por mol de unidades poliméricas, m es el grado de polimerización, V es el volumen molar, $\Delta H = \Delta H_f$ (entalpía de fusión) y χ_{12} es el parámetro de interacción polímero - polímero. Esta relación es válida en los siguientes casos:

- 1) Los cristales están en equilibrio.
- 2) El proceso de fusión se lleva a cabo en condiciones cercanas al equilibrio.
- 3) El segundo componente no modifica la morfología de la red cristalina.
- 4) El segundo componente no sufre un cambio de fase.

2.3.5 MÉTODOS INDIRECTOS.

Uno de los métodos indirecto para determinar la miscibilidad de una mezcla polimérica es mediante análisis térmico, en donde se determina el valor de la temperatura de transición vítrea, T_g . En los polímeros la transición vítrea esta asociada al movimiento de los

segmentos de cadena. Se ha observado que el valor de la T_g depende de la morfología, ya que la secuencia de distribución influyen directamente en el comportamiento de la T_g , por lo que un solo dato de T_g no es medida de la miscibilidad, solo el estado de dispersión, hecho comprobado por Shutz y Young en 1980, y Bonardelli Et al, en 1986. ⁽⁴⁾

Existen varias ecuaciones que relacionan a la T_g con la composición. En la ecuación propuesta en 1978 por Couchman, w_i y T_{gi} representan la fracción peso y la temperatura de transición vítreas respectivamente del polímero i en la mezcla.

$$\ln T_g = \frac{\sum w_i \Delta C_{p_i} \ln T_{gi}}{\sum w_i \Delta C_{p_i}}$$

El símbolo ΔC_{p_i} designa el incremento de la capacidad calorífica de la muestra, la cual se asume como independiente de la temperatura. Esta ecuación, se derivó para mezclas miscibles considerando la contribución entrópica de los componentes puros y faltando la entalpía de mezclado. Estas relaciones son formulas empíricas, como se muestra en la siguiente ecuación propuesta por Gordon - Taylor en 1952, vuelta a derivar por Wood en 1958. ⁽⁴⁾

$$\sum w_i \Delta C_{p_i} (T_{gi} - T_g) = 0$$

para un sistema de dos componentes se muestra la ecuación;

$$w_1(T_{g1} - T_g) + kw_2(T_{g2} - T_g) = 0$$

donde k puede ser usado como un parámetro empírico de la medida de la miscibilidad.

La ecuación $\sum w_i \left(1 - \frac{T_g}{T_{gi}} \right) = 0$; conocida como ecuación de Fox (1956), y la ecuación

$$\frac{\ln T_g}{T_g} = \sum w_i \frac{(\ln T_{gi})}{T_{gi}}$$

, derivada por Utracki y Jukes en 1984, de acuerdo con los autores, los parámetros de interacción pueden estar relacionados con las fuerzas intermoleculares originadas en la estructura del polímero. Ambas ecuaciones muestran la Tg en función de la concentración encuentran ciertas limitaciones, para lo cual se introdujeron parámetros empíricos. Estos parámetros son calculados utilizando valores de datos experimentales de Tg contra composición.

Experimentos realizados por Rodríguez Parada y Percec, en 1986, indican la existencia de mezclas miscibles con Tg mayores que cualquiera de sus componentes, lo cual sugiere una reducción de la miscibilidad molecular y la fracción del volumen libre causado por fuertes interacciones intermoleculares.⁽⁴⁾

Otros autores mencionan la importancia de la amplitud de la transición vítrea, Tg con la miscibilidad de las mezclas. Freid et al en 1978, determinaron una amplitud de 6°C para polímeros puros, 10°C para mezclas miscibles y 32°C para mezclas aproximadamente inmiscibles; pero Alexadrovich en 1978 reportó que también la inmiscibilidad depende de la composición, pero también depende de la diferencia de las Tg de los dos polímeros $\Delta Tg = Tg_1 - Tg_2$. El método DSC es recomendado para sistemas en los que se cumple la siguiente relación: $\Delta Tg \leq Tg \approx 20^\circ C$.

Los métodos espectroscópicos, los cuales actualmente tienen una gran importancia en el estudio de las mezclas poliméricas, incluyen Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopia de Infrarrojo. El uso de RMN esta basado en los lentos movimientos moleculares, en la conformación de la cadena principal, ya que la Tg esta relacionada con los movimientos de cadena, y con la morfología.

El método de RMN de alta resolución en soluciones poliméricas ha sido utilizado para determinar la composición y estructuras de macromoléculas, como resultado por ejemplo, de una reacción entre dos polímeros.

Este método se aplica a soluciones de mezclas de polímeros en una mezcla binaria de solventes que no interaccionan, ya que se pueden calcular las interacciones entre grupos específicos del soluto (polímero) y los dos solventes, así la información obtenida es utilizada para explicar los mecanismos de interacción entre las mezcla poliméricas.

En estudios realizados anteriormente, los parámetros utilizados para la determinación de la miscibilidad polímero - polímero, son los tiempos de relajación del spin. Existen dos tipos de energía de transferencia, la transferida entre átomos de la misma molécula o hacia el solvente, y la transferida entre núcleos vecinos.

La Espectroscopia de Infrarrojo ha sido utilizada ampliamente para el estudio de las mezclas poliméricas, utilizando para la identificación de los mecanismos de interacción específica en mezclas de polímeros y también en la caracterización y diferenciación de cadenas de macromoléculas en estado sólido de mezclas hechas por co-extrusión.

La microscopía electrónica cuya amplia resolución permite medidas mejores que 1Å , es utilizada en mezclas poliméricas no solo para determinar la miscibilidad de éstos, sino principalmente para el estudio de la morfología, la cual esta dividida en tres categorías: microscopía óptica (OM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).⁽⁴⁾

2.4. AGENTES COMPATIBILIZANTES.

Las nuevas polimezclas o aleaciones de polímero resultan de la introducción o formación in situ de un agente compatibilizante, el cual permite el mezclado de polímeros que en otra forma serían incompatibles, por modificación de la interfase entre ellos; generalmente, el resultado de la composición de la mezcla tiene propiedades únicas inalcanzables por cualquiera de los dos componentes en la polimezcla.

Dos polímeros forman una mezcla miscible cuando mínimo tienen una de las siguientes características:⁽¹⁸⁾

- Identidad en el segmento estructural.
- Diferencia en el parámetro de solubilidad (δ) < 1 , generalmente < 0.2 unidades.
- Grupos funcionales capaces de la generación de enlaces covalentes, iónicos, donador - aceptor o de hidrógeno entre los polímeros.

Los compatibilizantes son polímeros usados para producir mezclas cuando los polímeros base son inmiscibles. Usualmente se cuenta con compatibilizantes en bloque o injerto, los cuales penetran en la mezcla logrando de ésta manera reducir la energía interfacial entre las fases. Los pesos moleculares de los segmentos en los copolímeros en bloque o en injerto, ejercen gran influencia en la compatibilización. Si el peso molecular del segmento es bajo, la penetración

también es baja y se tiene una adhesión interfacial pobre; en cambio, si el peso molecular es alto la penetración será alta pero se verá limitada por el volumen de los segmentos.

Por ejemplo, Sullivan ⁽¹²⁾ describió la miscibilidad de la mezcla poliestireno-poliamida amorfa (Zytel 330), utilizando grupos sulfónicos como compatibilizadores. Observó que a mayor cantidad de grupo funcional había una mejor dispersión entre los componentes debido a las interacciones químicas y físicas en la mezcla.

2.4.1 PREPARACIÓN DE POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS.

Los polímeros funcionalizados son macromoléculas de estructura compleja con grupos funcionales reactivos que tienen las mismas ventajas de las moléculas simples que contienen estos mismos grupos. La funcionalización se realiza mediante la incorporación de monómeros reactivos a las cadenas de polímeros por diferentes formas:⁽¹⁹⁾

- Grupos terminales en cadenas

- Copolimerización con monómeros del polímero base al azar, alternados o en bloques.

- Inserción a lo largo de la cadena (estructuras en peine) mediante el empleo de macromonómeros.

- Látex funcionalizados, incorporando los monómeros reactivos en la superficie de las partículas de látex.

Existen dos métodos generales para introducir grupos funcionales en la cadena del polímero:

A) Polimerización o copolimerización: La incorporación del soporte durante la síntesis a través de la polimerización y/o copolimerización de los monómeros que contienen los grupos funcionales deseados, tiene las ventajas de producir un polímero homogéneo con funcionalización uniforme y predecible; además de que los polímeros obtenidos no presentan contaminación debida a las trazas de otros grupos funcionales obtenidos por transformaciones químicas durante el proceso. Por el contrario, sus desventajas son: que los monómeros con grupos funcionales son difíciles de obtener, que es necesario conocer los parámetros de interacción en la copolimerización con el fin de controlar las características del producto deseado y que algunos monómeros no se polimerizan por su baja reactividad.

B) La modificación química de un polímero. La aplicación de este proceso hace posible crear nuevas clases de polímeros que no pueden obtenerse por polimerización directa de los monómeros debido a su inestabilidad y baja reactividad. Sus desventajas son: la incertidumbre en la localización de los grupos funcionales y la presencia de reacciones colaterales que dificultan la purificación del polímero funcionalizado.⁽¹⁹⁾

La modificación química debida a la incorporación de 1 al 15% de monómeros funcionalizados cambia ligeramente las propiedades de los polímeros base, produciendo una variedad de nuevos productos con propiedades superiores en impacto, módulo, temperatura de deflexión térmica, etc.⁽²⁰⁾

La selección entre las dos formas de sintetizar polímeros funcionalizados depende principalmente del requerimiento en las propiedades físicas y químicas del soporte para una aplicación en especial. La importancia de los materiales funcionalizados radica en la posibilidad de aumentar el valor agregado de los polímeros al combinarse químicamente el grupo funcional en la mezcla.

Cabe mencionar que existen dos grandes diferencias entre las reacciones que se llevan a cabo en moléculas pequeñas y las que se desarrollan en los polímeros, la primera es la falta de accesibilidad y reactividad de las moléculas poliméricas en comparación con las moléculas simples y la segunda es que los polímeros no se pueden purificar como ocurre con las moléculas de bajo peso molecular debido a las impurezas generadas por las reacciones colaterales.

Fréchet ⁽²⁹⁾, realizó un estudio bibliográfico sobre polímeros funcionalizados principalmente entrecruzados y encontró que la mayoría de los autores comentan que la baja funcionalización de sus polímeros se debe a "interacciones especiales" o "baja reactividad"; de acuerdo con Fréchet esto es erróneo ya que en realidad la baja reactividad de los polímeros se debe a una mala selección en las condiciones de reacción.

2.4.2. FUNCIONALIZACIÓN DEL POLIESTIRENO.

Aunque muchos tipos de polímeros incluyendo tanto a los compuestos aromáticos, alifáticos, así como a 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 ha centrado en la introducción y modificación de varias funcionalidades en el poliestireno ^(1,6). El uso de otros polímeros se han visto limitados 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: ⁽¹⁹⁾

- 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.

2.4.3. SULFONACIÓN DEL POLIESTIRENO.

Uno de los poliestirenos funcionalizados ampliamente estudiados como agente compatibilizante de mezclas es el poliestireno funcionalizado con grupos derivados del ácido sulfónico o poliestireno sulfonado, Figura 1 .10 ^(1,13)

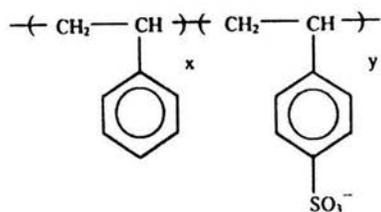


Figura 1.10 Unidad repetitiva en el poliestireno sulfonado

Para la obtención de poliestireno sulfonado se siguió la técnica propuesta por Makowski y Lundberg⁽²¹⁾, la cual tiene como ventajas el empleo de condiciones de reacción suaves.

Este tipo de materiales poliméricos, se conoce como ionómeros; ya que sus propiedades están gobernadas por interacciones iónicas, las cuales se originan en regiones conformadas por agregados iónicos.

2.4.4. PROCESAMIENTO REACTIVO.

Recientemente se ha descubierto un método muy versátil, que permite la compatibilización de polímeros mediante reacción química, ésta técnica se conoce como procesamiento reactivo. Se prevé que en los años próximos se usarán mas equipos de extrusión e inyección como reactores, en los cuales podrán efectuarse una gran cantidad de reacciones químicas durante el procesamiento de materiales poliméricos, tales como:

- Modificaciones químicas para elevar la eficacia de los plásticos comunes.
- Mezclado con reacción para la compatibilización de mezclas poliméricas

Las principales ventajas en ésta línea de investigación son:⁽²²⁾

- Gran flexibilidad.
- Bajos costos de desarrollo.
- Las propiedades son no-lineales, fuertemente no-monoatómicas en función de la composición.
- Se evita el uso de un solvente.

Sin embargo, muchos de los polímeros comerciales deben primero modificarse químicamente ó funcionalizarse para que puedan ser reactivos durante el procesamiento.

2.5. CARACTERIZACIÓN FISICOMECÁNICA DE POLÍMEROS.

2.5.1. PROPIEDADES TÉRMICAS.

La instrumentación en análisis térmico ha encontrado amplia aceptación dentro de la industria de los plásticos para control de calidad y caracterización básica de material. El análisis térmico consiste de tres técnicas primarias que podrían ser utilizadas individualmente o en combinación.

1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
2. Análisis termogravimétrico (TGA).
3. Análisis termomecánico (TMA).

El máximo beneficio del análisis térmico puede ser aumentado por la combinación de las tres técnicas para caracterizar un polímero. ⁽²³⁾

2.5.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC, ASTM D3417).

El DSC es una técnica empleada para la determinación de propiedades térmicas mediante mediciones calorimétricas, en esta técnica se registran las diferencias de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función del tiempo o de la temperatura; los dos especímenes están expuestos a regímenes de temperatura idénticos y a velocidades de calentamiento programado en un medio ambiente controlado.

Cuando ocurre el cambio en la temperatura, se mide la cantidad de energía absorbida o desprendida por la muestra (en calorías), esto se logra mediante la comparación con la muestra de referencia y en un ambiente inerte -atmósfera de nitrógeno-. Se mide la diferencia en la energía requerida para calentar el sistema a una velocidad programada, como se esquematiza en las Figuras 1.12 y 1.13. (23, 24)

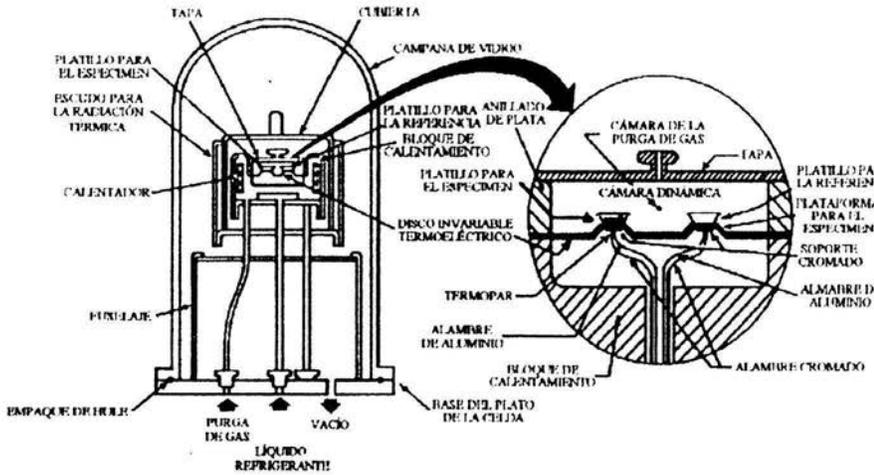


Figura 1.12. Sección transversal en una celda de DSC.

Inicialmente, se requiere la entrada de energía constante para calentar el espécimen y la muestra de referencia a una velocidad constante. En el punto de transición, los especímenes requieren mayor o menor energía que la muestra de referencia, dependiendo sobre si el cambio es endotérmico o exotérmico.

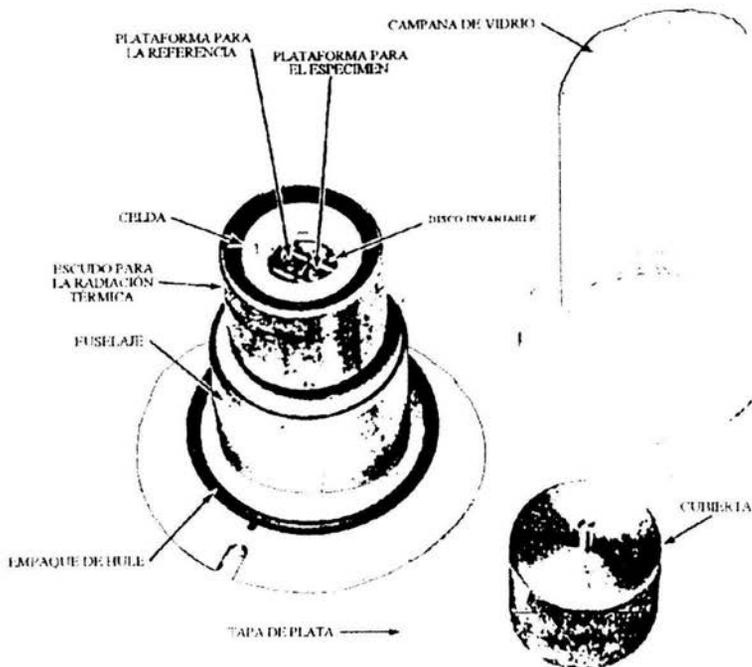


Figura 1.13. Esquema de una celda de DSC.

Los procedimientos de prueba son muy simples; usualmente, son pesados pequeñas cantidades de espécimen que van de 10-15 g. El espécimen y la muestra de referencia son colocados en un compartimiento y calentados a una velocidad constante predeterminada dentro de una atmósfera de nitrógeno. Los cambios son registrados gráficamente por mediciones de temperatura o energía diferencial contra temperatura o tiempo.

Una caracterización de polímero por la técnica de DSC se lleva a cabo para la determinación de la temperatura de transición vítrea T_g , del punto de fusión, del grado de curado, el por ciento de aditivos dentro de un polímero, su estabilidad oxidativa y el grado de entrecruzamiento.

2.5.2. PROPIEDADES MECÁNICAS.

Existen un gran número de técnicas analíticas para la evaluación de las propiedades mecánicas en polímeros. Dos de los más útiles son el análisis de esfuerzo - deformación y el análisis mecánico dinámico. El primero es un procedimiento establecido por la "American Society for Testing of Materials (ASTM)", que ha sido modificado para la caracterización de polímeros; el último relativamente es un nuevo método en caracterización de polímeros por propiedades mecánicas.^(24, 27)

2.5.2.1. COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO.

Una de las propiedades más importantes de los polímeros es su comportamiento viscoelástico, y el fenómeno de flujo encontrado a causa de la viscoelasticidad a menudo es difícil de entender por el modelamiento matemático que dificulta mucho los problemas.

En general, la viscoelasticidad favorece el estiramiento del material pero es desfavorable en situaciones de flujo cortante. De hecho, el estiramiento uniaxial y biaxial estabiliza la viscoelasticidad de polímeros fundidos; por lo tanto, es posible la fabricación de hilado a altas velocidades de deformación. En el soplado y termoformado la viscoelasticidad tiene un efecto regular sobre el espesor en las paredes de los objetos moldeados.

Por el contrario, las velocidades de flujo en esfuerzos cortantes están limitados debido a la ocurrencia de inestabilidades viscoelásticas responsable para varias distorsiones de extrusión: fractura de fusión, distorsiones superficiales dentro del calentamiento, etc.

Finalmente, la viscoelasticidad también es responsable por el hinchamiento del polímero extruido hacia la salida del dado. Notablemente esto complica el diseño de los dados utilizados para fabricar perfiles. ⁽⁹⁾

2.9.2.2. ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA, ASTM).

Si los especímenes de prueba de materiales poliméricos están expuestos a pequeñas cargas o deformaciones de amplitud sinusoidal (dinámicas o cíclicas), los monitoreos de la carga y de la deformación (esfuerzo y deformación) permiten la determinación a través de la teoría de la viscoelasticidad lineal dos cantidades básicas:

1. El módulo de almacenamiento o elástico E' o G' , los cuales tienden a reflejar la respuesta elástica de el material.
2. Los módulos de pérdidas E'' ó G'' y $\tan \delta$, los cuales tienden a reflejar la respuesta viscosa.

Dado que las mediciones son rápidas en un amplio intervalo de temperaturas se pueden registrar en cortos períodos; con los modernos instrumentos, el módulo de almacenamiento puede ser trazado como una función de la temperatura, dando una muy clara indicación del efecto de la temperatura sobre la rigidez.

Los efectos deslizantes, a menudo, restringen sobre el uso de materiales poliméricos especialmente a elevadas temperaturas, sin embargo, no están evaluados por medio de tales mediciones. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) o de fusión (T_m) ahora son determinadas frecuentemente por medio de pruebas mecánicas dinámicas. En la Figura 1.14 se muestra un analizador dinámico mecánico.

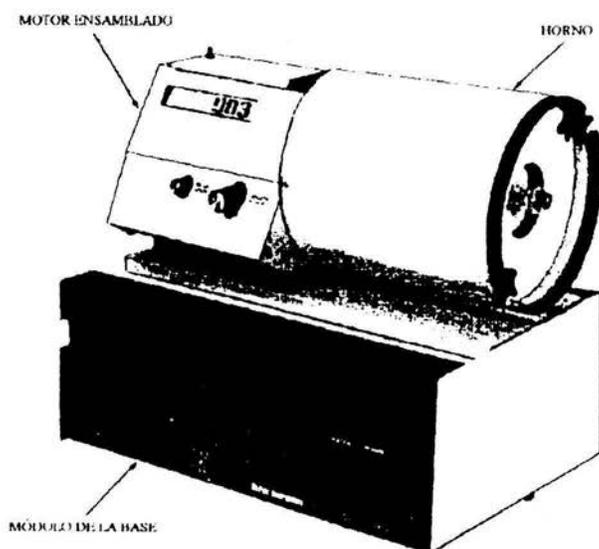


Figura 1.14. Analizador dinámico mecánico, modelo 983

CAPÍTULO III

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1 MATERIALES.

- El reactivo para sulfonar el poliestireno fue el sulfato de acetilo, preparado a partir de ácido sulfúrico y anhídrido acético.

- Poliestireno clasificado por BASF como "145-D" con un peso molecular $M_n=130,000$.

- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4); $PM=98.1$ g/mol, $\rho=1.82$ g/ml @ 20 °C, 90% pureza.

- Anhídrido Acético ($(CH_3CO)_2O$); $PM=102.09$ g/mol, $\rho=1.08$ g/ml, 99.4% pureza.

- 1,2-Dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$); $PM=98.96$ g/mol, $\rho=1.241$ g/ml @ 20 °C.

- Poliamida amorfa, Zytel 330 de Du Pont, S.A., con un peso molecular $M_n=24,400$.

3.2 EQUIPO

- Reactor de vidrio 1lt, con chaqueta para mantener temperatura, agitador tipo paleta.
- Extrusor modelo CS-194 , Custom Scientific Instruments.
- Espectrómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) 1710, Perkin- Elmer.
- Calorímetro Diferencial de Barrido 910 de Du Pont Instruments.
- Analizador Dinámico Mecánico 983 de Du Pont Instruments.

3.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

3.3.1 PREPARACIÓN DE POLIESTIRENO SULFONADO (SPS).

Se preparó poliestireno sulfonado (SPS) como agente compatibilizante para la mezcla poliestireno - poliamida. El método de obtención empleado fue la sulfonación directa de poliestireno de acuerdo con la patente de Makoswsky & Lundberg ⁽²¹⁾. Se usó esta técnica debido a que no requiere equipo complicado, así como también permite obtener poliestirenos con diferentes grados de sulfonación.

- Preparación de la solución sulfonadora.-

La solución sulfonadora se preparo utilizando 1,2-dicloroetano (1,2-DCE) como disolvente, agregándole a este la cantidad necesaria de anhídrido acético. Esta solución es enfriada en baño de hielo hasta alcanzar una temperatura aproximada de 10 °C;

posteriormente se le adiciona el ácido sulfúrico concentrado con agitación continua.

La solución resultante es transparente, preparada con una concentración de sulfato de acetilo aproximadamente uno molar. Se prepararon tres diferentes soluciones para obtener diferentes grados de sulfonación.

Las soluciones que se prepararon fueron las indicadas en la tabla 3.1.

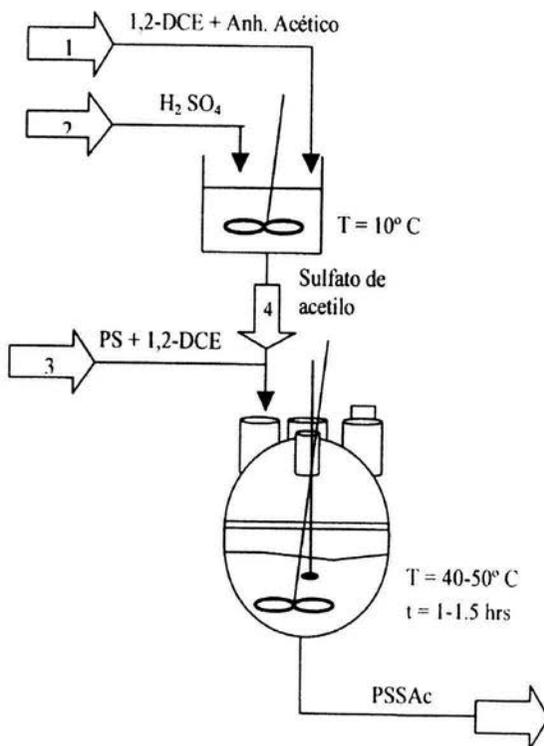
Solución Sulfonadora	Anh. Acético (ml)	Ac. Sulfúrico (ml)	1,2-DCE (ml)	[Sulfato de Acetilo]
1	4.2	1.6	21.2	~1M
2	8.3	3.3	42.3	~1M
3	12.4	4.9	63.6	~1M

Tabla 3.1 Soluciones Sulfonadoras.

- Preparación del poliestireno sulfonado grado ácido (SPS).-

Se disolvieron, para cada caso, aproximadamente 70 g de poliestireno en 350 ml de 1,2-DCE, a temperatura constante (50 °C). Una vez alcanzada la disolución, se hizo reaccionar con la solución de sulfato de acetilo, manteniendo la temperatura y agitación constante durante el tiempo de reacción (aproximadamente una hora). Esto se llevo acabo con cada una de las tres soluciones sulfonadoras.

La siguiente figura ilustra el sistema de reacción, incluyendo la preparación de la solución de sulfato de acetilo.



A la mezcla reaccionante se le goteo agua desionizada hirviendo, y se conectó el reactor a un condensador para recuperar el disolvente (1,2-DCE); de esta manera en el reactor se obtuvo el polietileno sulfonado (SPS) y agua.

El material obtenido se lavó con agua desionizada para eliminar el exceso de ácido sulfúrico. Las muestras de los diferentes poliestirenos sulfonados se secaron y pulverizaron para posteriormente purificarlas disolviéndolas en cloroformo y precipitándolas con metanol. Una vez purificadas, se introdujeron en un horno de vacío a 50 °C por 24 horas para secarlas.

Los materiales obtenidos se caracterizaron por espectroscopia infrarrojo y por análisis elemental; así como calorimetría diferencial de barrido para obtener su temperatura de transición vítrea.

3.3.2 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS POLIESTIRENO – POLIAMIDA (PS-PA) Y POLIESTIRENO- POLIESTIRENO SULFONADO – POLIAMIDA (PS-SPS-PA).

Previamente a la extrusión reactiva se secaron los materiales en el horno de vacío a 50°C durante 24 horas.

Para la extrusión reactiva se realizó el siguiente diseño para la mezclas poliestireno – poliamida (PS - PA).

PS % peso	85	70	55	40	25	10
PA % peso	15	30	45	60	75	90

Las mezclas pasaron en tres ocasiones por el extrusor, el cual operaba alas siguientes condiciones.

Temperatura del rotor (°C)	180
Temperatura del cabezal (°C)	190
rpm	40
cantidad (g)	20

Para el sistema poliestireno – poliestireno sulfonado – poliamida (PS-SPS-PA), se trabajo sobre la mezcla poliestireno – poliamida con un a relación 70/30 en peso; usando los tres poliestirenos sulfonados obtenidos y modificando su cantidad de la siguiente forma.

Poliestireno sulfonado al 3% mol (3-SPS)

SPS % peso	1	2	3
PS % peso	69	68	67
PA % peso	30	30	30

Poliestireno sulfonado al 5% mol (5-SPS)

SPS % peso	1	2	3
PS % peso	69	68	67
PA% peso	30	30	30

Poliestireno sulfonado al 10% mol (10-SPS)

SPS % peso	1	2	3
PS % peso	69	68	67
PA % peso	30	30	30

Las condiciones de extrusor fueron las mismas, solo que en este caso, primero se realizó la extrusión del poliestireno sulfonado y la poliamida pasándolos dos veces por el extrusor y posteriormente se mezcló en el extrusor con el poliestireno, dándole tres pasadas.

3.3.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA DSC, DMA Y FTIR.

Las siguientes pruebas fueron realizadas para caracterizar las mezclas y ver el efecto del poliestireno sulfonado, Los parámetros que se tomaron en cuenta fueron las temperaturas de transición vítrea, cambios de la estructura y cambio de propiedades mecánicas.

Para obtener las temperaturas de transición vítrea de las mezclas se empleo la calorimetría diferencial de barrido (DSC). El material en forma de filamento, se cortó pequeños trozos de 10-15 mg. El DSC se realizó de temperatura ambiente a 200 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min; en ambiente de nitrógeno.

El infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se empleó en el estudio del cambio de la estructura, las muestras se seccionaron en fragmentos de 2 cm aproximadamente, se enfriaron con nitrógeno líquido y se pulverizaron en un molino. Una vez obtenido el polvo se hicieron pastillas para obtener los espectros de IR.

El análisis mecánico diferencial (DMA) sirvió para comparar el cambio de las propiedades mecánicas en las diferentes mezclas. Se obtuvieron probetas moldeadas por inyección de 55x12x3 mm; El DMA se realizó a una velocidad de 5°C/min desde temperatura ambiente.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 ANÁLISIS POLIESTIRENO SULFONADO (SPS).

En la tabla 4.1 se muestran los resultados del análisis elemental de los tres tipos de poliestireno sulfonado que obtuvimos, para determinar el grado de sulfonación que obtuvimos.

Muestra	% peso de azufre	% mol de azufre	% mol S promedio	Clave
1.1	0.6797 +/- 0.0102	2.1240	2.1267	2-SPS
1.2	0.6814 +/- 0.0249	2.1293		
2.1	1.7244 +/- 0.0061	5.3887	5.2891	5-SPS
2.2	1.6606 +/- 0.0424	5.1893		
3.1	3.3887 +/- 0.0212	10.5897	10.3837	10-SPS
3.2	3.2569 +/- 0.0489	10.1778		

Tabla 4.1 Análisis elemental del SPS.

En la tabla se observa que tenemos tres tipos de poliestireno sulfonado (SPS) con diferente porcentaje en mol de azufre, dependiendo de la cantidad de ácido sulfúrico presente en cada solución sulfonadora.

También se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), para obtener las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los poliestirenos sulfonados y los reactivos (PS, PA). Estos datos se presentan en la tabla 4.2.

Material	T_g (°C)
PA	146.82
PS	99.46
2 SPS	101.10
5 SPS	103.70
10 SPS	104.18

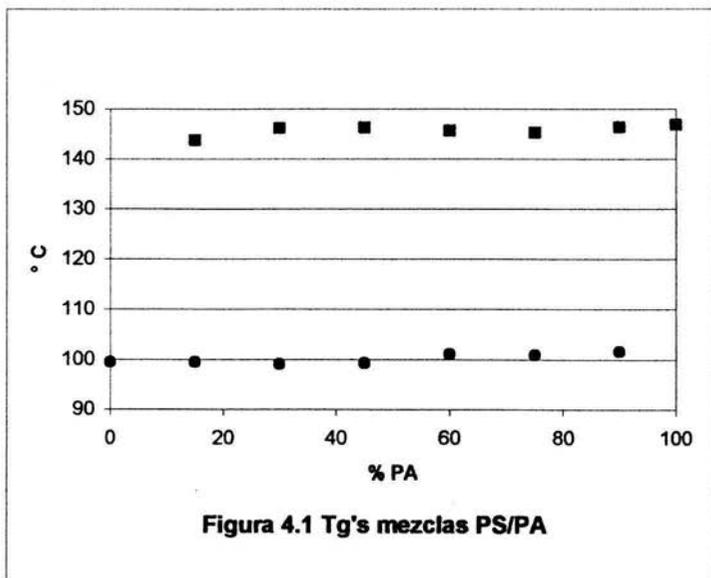
Tabla 4.2 T_g's de materiales puros y SPS.

4.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

4.2.1 SISTEMA POLIESTIRENO/POLIAMIDA (PS/PA).

Físicamente, la mezcla obtenida del extrusor muestra zonas opacas (blancas) distribuidas al lo largo del filamento. En la Figura 4.1, se muestran los datos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las diferentes mezclas de PS/PA en las proporciones señaladas; también se muestran los datos para los componentes puros.

Como se observa en la Figura 4.1, las mezclas presentan claramente dos temperaturas de transición vítrea, cada una de las cuales es igual o cercana a la de los componentes puros. Esto indica que la temperatura de transición vítrea de cada uno de los componentes casi no se ve afectada por la presencia del otro material, lo que muestra que el sistema es prácticamente inmisible en todo el intervalo de concentraciones.



4.2.2 SISTEMA POLIESTIRENO/POLIESTIRENO SULFONADO/POLIAMIDA (PS/SPS/PA).

A diferencia de la mezcla poliestireno – poliamida, los filamentos presentaron fueron mas uniformes y transparentes. En la Figura 4.2, se observan los termogramas para las mezclas PS/SPS/PA para el sistema poliestireno sulfonado (2-SPS) en concentraciones del 2 y 3% peso, así como para la mezcla de PS/PA con una proporción 70-30 en peso que nos servirá de referencia. Como especificamos con anterioridad, la mezcla PS/PA presenta dos temperaturas de transición vítrea debida a su inmiscibilidad. Así mismo las mezclas que contienen 2-SPS en proporciones del 2 y 3% presentan dos temperaturas de transición vítrea.

En la Figura 4.3, se observan los termogramas para las mezclas PS/SPS/PA para los sistemas poliestirenos sulfonados (5-SPS, 10-SPS) en concentraciones del 2 y 3%, en estos sistemas se presenta una sola temperatura de transición vítrea tanto para las mezclas del 2 y 3 %; esta Tg es intermedia entre las temperaturas de transición vítrea de los componentes puros.

La presencia de una sola Tg para los sistemas que contienen 5-SPS y 10-SPS indica que el sistema es miscible debido a la interacción de los grupos sulfónicos con los grupos terminales de la amida. Las mezclas que contienen 2-SPS presentaron dos Tg's lo que significa que este sistema es inmiscible, estequiométricamente la cantidad de grupos sulfónicos es similar a la cantidad de grupos amida, lo que indica que existen interacciones mas importantes que las ácido – base, en este caso la formación de puentes de hidrogeno.

Los datos de todas las temperaturas de transición vítrea obtenidos, se presentan en la tabla 4.3.

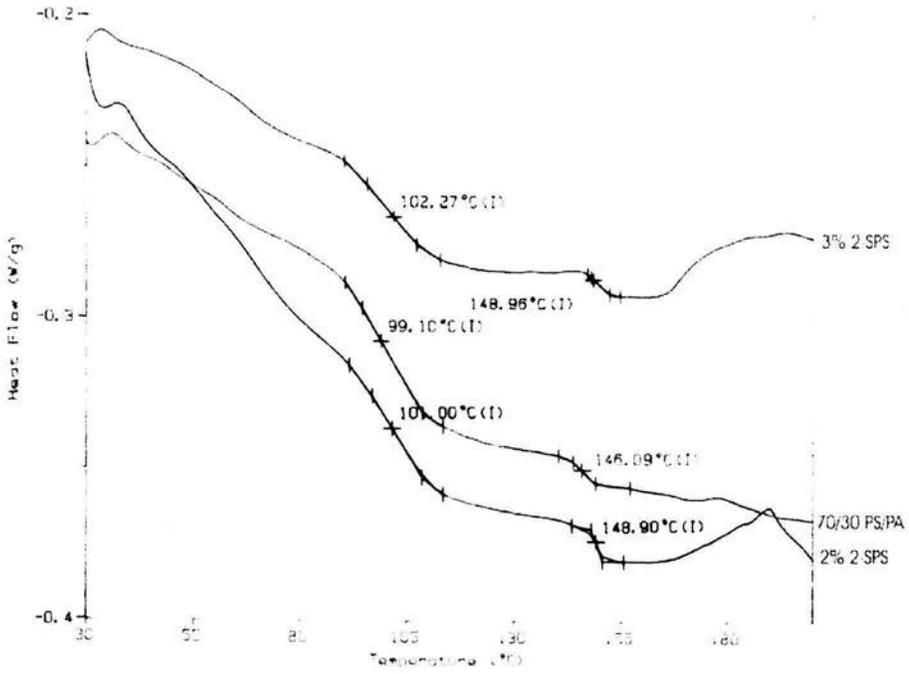


Figura 4.2 DSC para mezclas PS/PA y PS/2-SPS/PA

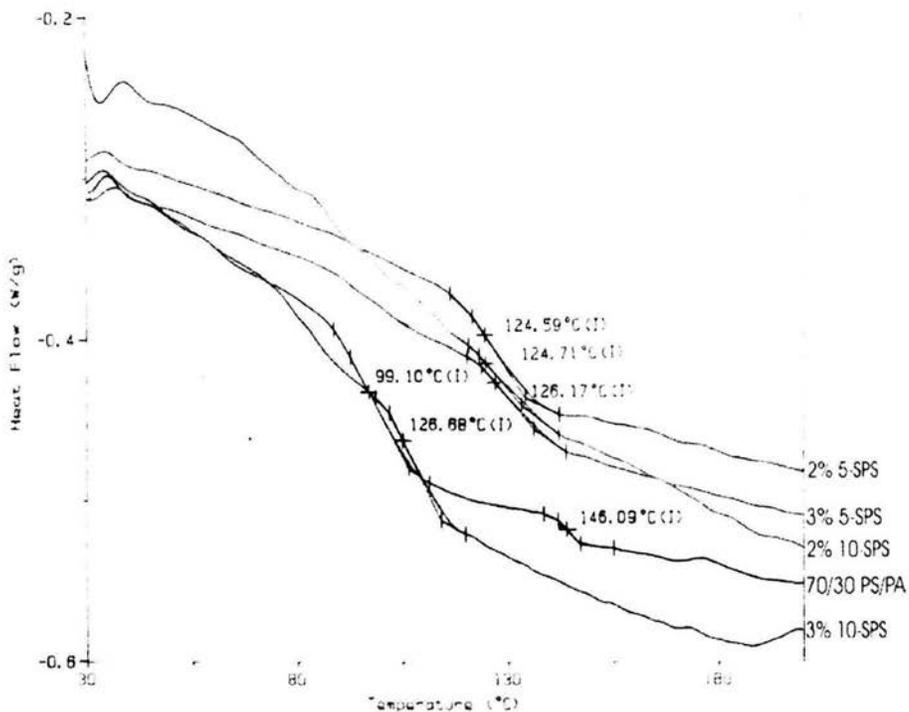


Figura 4.3 DSC para mezclas PS/5-SPS/PA y PS/10-SPS/PA

Muestra % p/p	Tg °C	
PS/PA 70/30	99.10	146.09
PS/2-SPS/PA 68/2/30	101.00	148.90
PS/2-SPS/PA 67/3/30	102.27	148.96
PS/5-SPS/PA 68/2/30	124.59	
PS/5-SPS/PA 67/3/30	124.71	
PS/10-SPS/PA 68/2/30	126.17	
PS/10-SPS/PA 67/3/30	126.68	

Tabla 4.3 Tg's de las diferentes mezclas

4.3 INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

En la Figura 4.4, se puede observar los espectros para las diferentes muestras obtenidas. Como se observa en la figura la principal diferencia en el espectro del poliestireno y la mezcla poliestireno – poliamida (70/30) es la aparición de un pico pronunciado en los 3350 cm^{-1} , lo que representa el estiramiento del enlace N-H propio de la amida. Debido a que este pico es el más representativo nos enfocaremos en esta región para su estudio.

En la figura, se observa un corrimiento de la banda a 3350 cm^{-1} hacia frecuencias más bajas para las mezclas que contienen poliestireno sulfonado; así como un decrecimiento en el pico. Este decrecimiento es debido a una interacción del hidrogeno del enlace N-H con el grupo SO_3H ; lo que nos indica que la compatibilización de la mezcla no se da por una reacción ácido – base, sino por interacciones del tipo puentes de hidrogeno. La banda decrece a medida que nuestro poliestireno presenta mas cantidad de grupos SO_3H , ya que se forman mas puentes de hidrogeno y la interacción N-H disminuye.

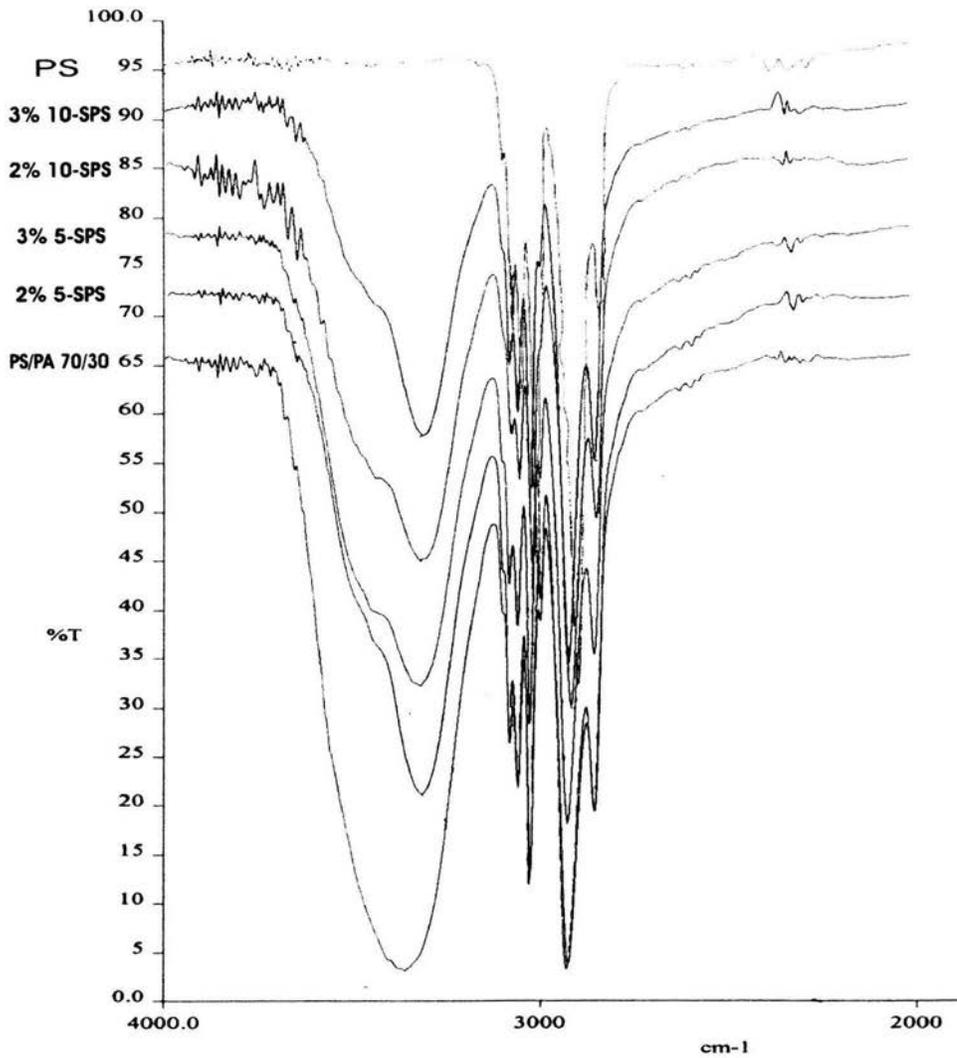


Figura 4.4 FTIR para las diferentes mezclas (región 2000- 4000 cm⁻¹)

4.4 ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA).

En la Figura 4.5, se muestran los resultados obtenidos para el módulo de almacenamiento G' , para los sistemas PS/PA (70/30), PS/5-SPS/PA (67/3/30) y PS/10-SPS/PA (67/3/30). En la figura se grafica el Log G' (Pa) contra la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), como se puede observar las mezclas que contienen poliestireno sulfonado presentan un mayor módulo G' ; en tanto que la mezcla PS/PA sin agente compatibilizante tiene propiedades mecánicas más pobres. Estos resultados confirman que la interacción entre los componentes de la mezcla PS/PA aumenta debido al agente compatibilizante, dando un sistema más homogéneo con mejores propiedades.

Comparando las mezclas con poliestireno sulfonado, la que tiene un contenido 10% mol SO_3H (10-SPS) presenta mejores características que la que solo tiene un 5% mol (5-SPS). La mezcla PS/10-SPS/PA presenta un módulo G' mayor, con respecto a la mezcla PS/5-SPS/PA. Esto se debe a que existe una mayor interacción entre los grupos sulfónicos del poliestireno y los grupos $-\text{NH}$ de la poliamida, ya que existe una mayor proporción de grupos sulfónicos capaces de formar puentes de hidrógeno.

Si ahora observamos los cambios del Log G' con respecto a la temperatura de los componentes puros y de las mezclas miscible e inmiscible, en la Figura 4.6, vemos que a temperaturas moderadas la mezcla inmiscible presenta un módulo de almacenamiento similar a la del poliestireno puro, pero conforme aumenta la temperatura el módulo decae de manera similar al de la poliamida pura. En cuanto a la mezcla miscible, en un inicio su módulo aumenta y se hace similar al de la poliamida pura, pero conforme aumenta la temperatura este decae de manera similar al del poliestireno, eso sí, siempre es intermedio entre ambos componentes. El agente compatibilizante sí mejora las propiedades mecánicas de la mezcla.

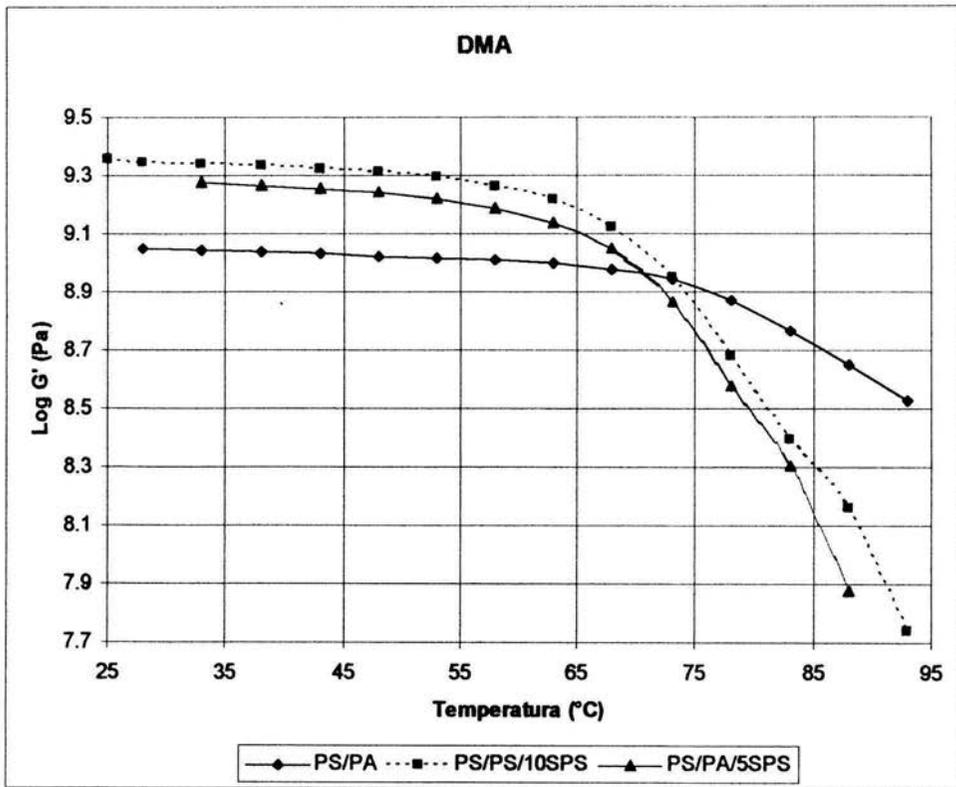


Figura 4.5 Log G' vs. T para mezclas PS/PA, PS/5-SPS/PA y PS/10-SPS/PA

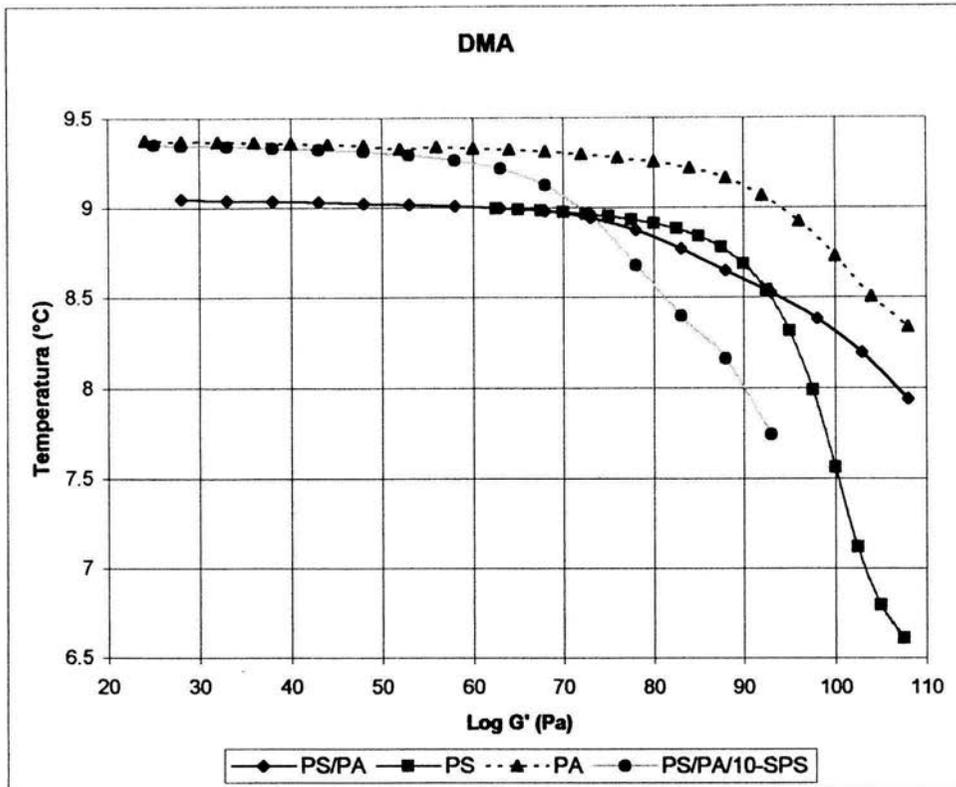


Figura 4.6 Log G' vs. T para mezclas PS/PA, PS, PA y PS/10-SPS/PA

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES.

El sistema inmisible (PS/PA) se puede convertir en una fase miscible, con la incorporación de grupos capaces de interactuar de manera específica.

Los resultados del DSC muestran claramente que el poliestireno sulfonado incrementa la compatibilidad de la mezcla poliestireno – poliamida, solo para aquellos SPS con concentraciones mayores al 5% mol de azufre. Esta miscibilidad se concluye por la aparición de una sola temperatura de transición vítrea intermedia a la de los componentes puros.

El sistema PS/SPS/PA es totalmente miscible debido a la interacción de los grupos amida de la PA y los grupos sulfónicos del SPS. Esta interacción no solamente es del tipo ácido – base sino que también del tipo de puentes de hidrogeno como lo evidencia el FTIR. La nula miscibilidad de la mezclas que contienen poliestireno sulfonado 2% mol, se explica debido a la baja formación de puentes de hidrogeno.

Los resultados del DMA corroboran los obtenidos por DSC, es decir, los sistemas con poliestireno sulfonado (5-SPS, 10-SPS) son miscibles. No solo existe una mejora en la Tg, sino que el comportamiento viscoelástico de las mezclas compatibles mejora. La inclusión de un agente compatibilizante mejora las propiedades mecánicas ya que dan material mas homogéneas.

Por otra parte, es recomendable la realización de una microscopia electrónica para poder corroborar los resultados obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA.

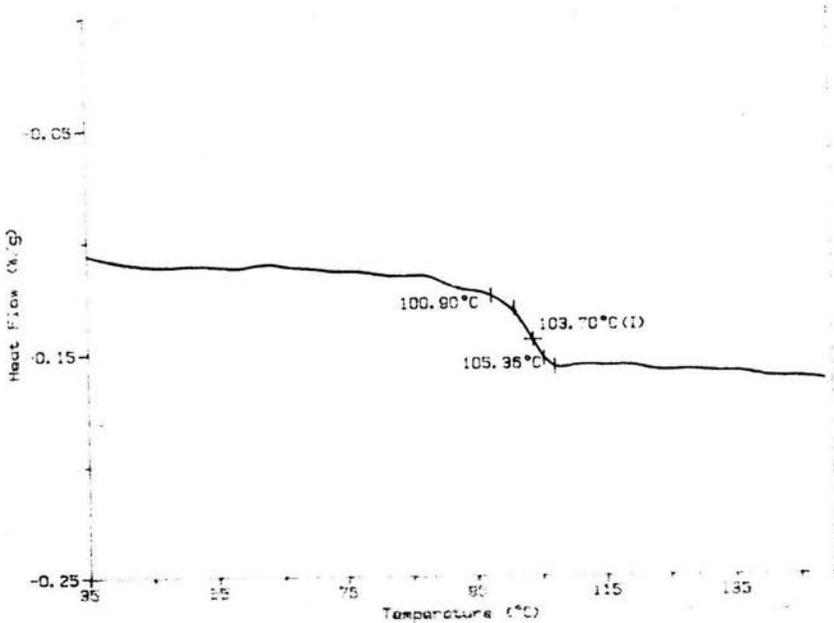
1. Y. Ghebremeskel, et al. ANTEC 1995, Vol. II-Materials, Boston ,USA, 974-970.
2. Saunders K.; "Organic Polymer Chemistry". Chapman & Rail. 1988. N.Y., 125-142.
3. Young R. and Lovell P.A. "Introduccion to Polymers". Chapman & Hall. 1991. N. Y., 358 - 372
4. Leszek A., Utracki, Polymer Alloys and Blends, Hanser Publishers,1989; 98 – 125.
5. Hegewisch Rodríguez C. y Vázquez Carrillo F. "Tecnología para la Producción de Resinas Termoplásticas de Alto Consumo"; Tesis de Licenciatura. F. Q. 1994. UNAM.
6. Risen, WM, et al. J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. (USA), Vol. 33, No.3, 1998, 495-503.
7. Fleck R. "Plásticos: Su Estudio Científico y Tecnológico". Gustavo Gili. A. 1975. Barcelona.
8. Bussink J., Van de Grampel H. "Polymer Blends". Ullmann's: Encyclopedia of Industrial Chemistry". VCH Publisher. vol. A21. 1992. N. Y.
9. Damm P. O., Matthies P. "Nylon". Handbook of Plastic Materials and Technology. Irvin Y. Rubin, Editor. John Wiley & Sons. 1990. N. Y.
10. Charrier J. M. "Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites". Hanser Publishers. 1991. N. Y.

11. Olabisi O. "Polyblends". Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. vol. 18. John Wiley & Sons. 1982. N. Y.
12. Sullivan M. and Weiss R. Polymer Engineering and Science. 1992. Vol.4.
13. Y. Ghebremeskel, et al. Society of Plastic Engineers, 2463-2467.
14. Z. Li, et al. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 67, No.1, 61-69.
15. Ureta Barrón E. "Polímeros: Estructura, Propiedades y Aplicaciones". LIMUSA. 1994. México.
16. Maul, Frushour B. G., Eichenauer H. "Polystyrene and Styrene Copolymers". Ullmanns: Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCR Publishers. Vol.1; 1992; N. Y.
17. Anuario Latinoamericano de los Plásticos. "Importancia de las Mezclas de Polímeros"; Ed. ISBN; 1986, México.
18. Fox D. W. y Alien R. B. Mark, Bikales, Overberger, Menges: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. vol. 3. John Wiley & Sons. 1985. N. Y.
19. Akelah A. and Moet A. "Functionalized Polymer and Their Applications". Chapman & Hall.
20. Rojas-Vértiz D. "Mezclas PA-PS y PA-SBR. Estudio de Compatibilidad por Adición de Poliestireno Sulfonado (SPS), Tesis de Maestría. F. Q. UNAM. 1994.

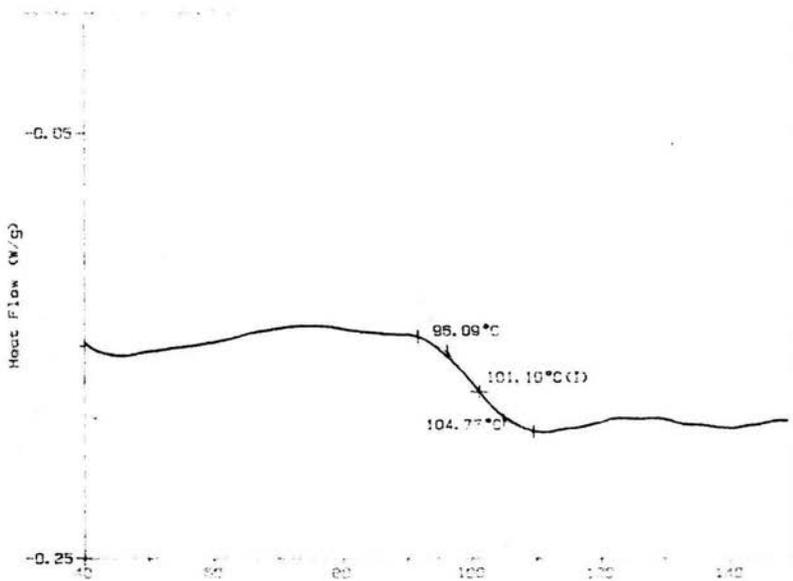
21. Makowski H. S., Lundberg R. D., Singhol G. H., U. S. Patent 3, 870841.1975.
22. Informe Técnico de Avance. "Funcionalización de Polímeros para aleaciones con Plásticos de Ingeniería Vía Extrusión Reactiva".
23. Shah V. "Handbook of Plastic Testing Technology". John Wiley & Sons. 1984. N. Y.
24. Shonake O. Gabriel, et al. Polymer Blends and Alloys. Marcel, 1999.
25. Mark, et al. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2a Ed. 1996.
26. Kirk – Othmer. Encyclopedia of chemical technology, 13a Ed. Wiley inter. Publication, 1978.
27. Elinor L. Bedia, et al. Polymer 42, 7299 – 7305; 2001.
28. Ureta Barrón E, Polímeros, ANUES, Edicol 1975.
29. Frécher J M. Tetrahedron, 37, 663. 1981.

TERMOGRAMAS

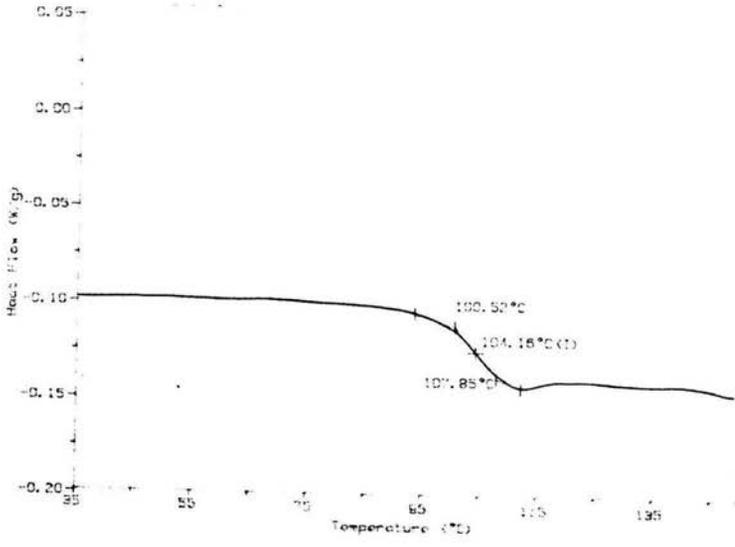
(DSC)



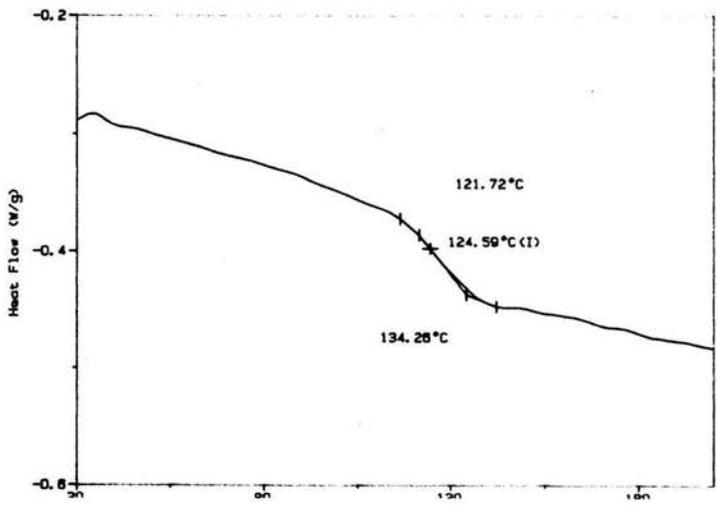
DSC 5-SPS 100%



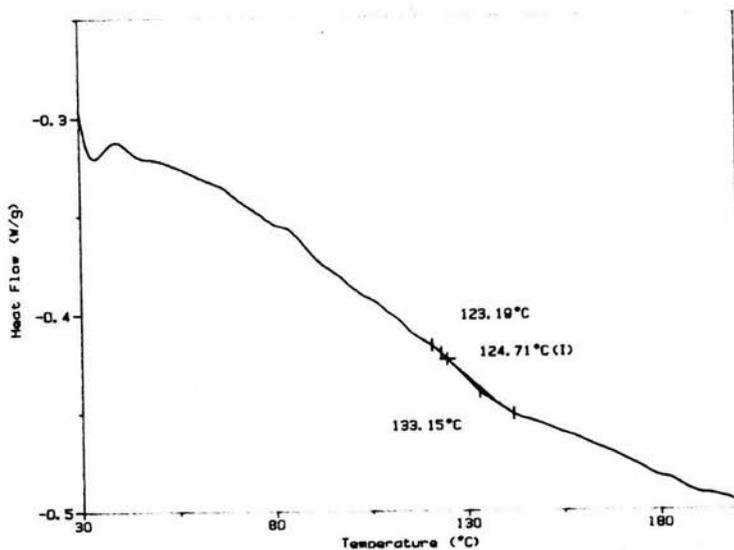
DSC 2-SPS 100%



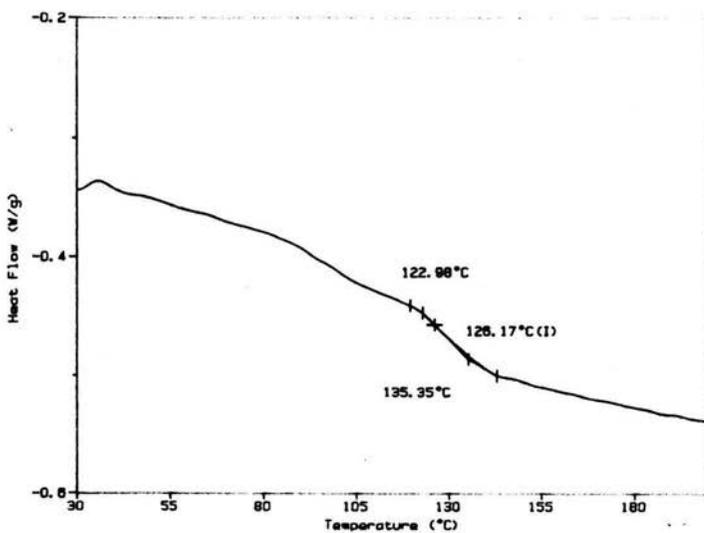
DSC 10-SPS 100%



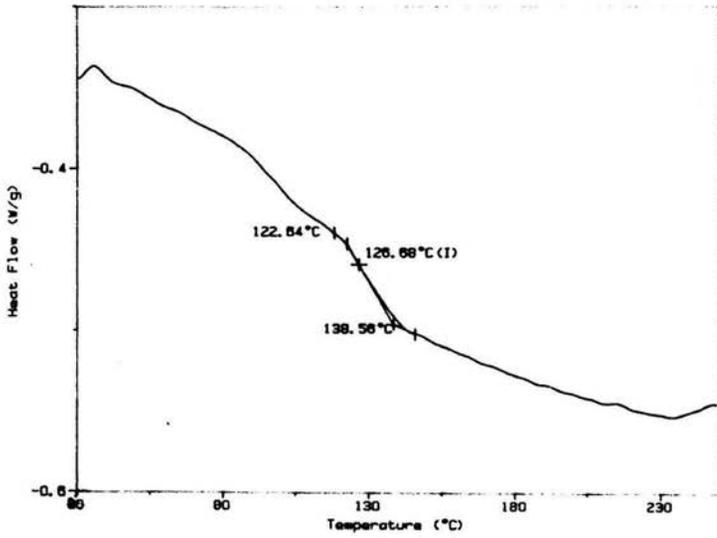
DSC PS/5-SPS/PA 68/2/30 % peso/peso.



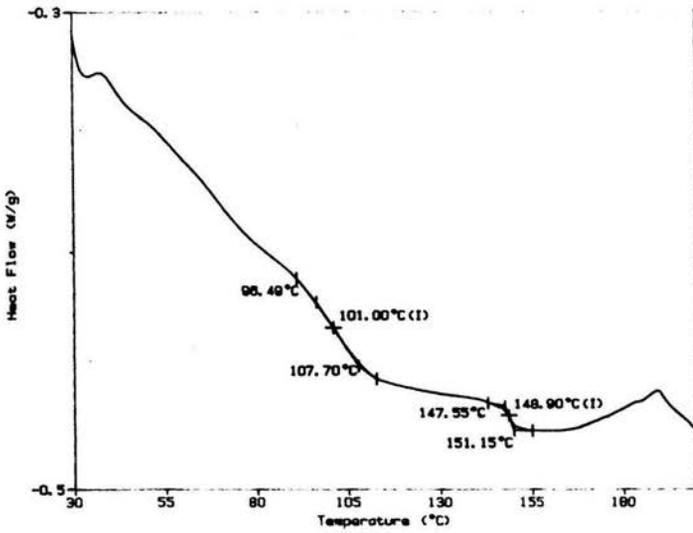
DSC PS/5-SPS/PA 67/3/30 % peso/peso



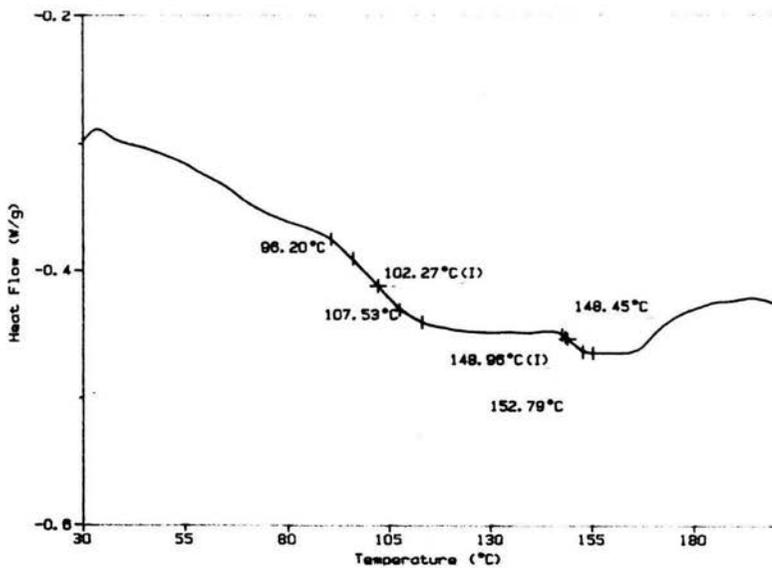
DSC PS/10-SPS/PA 68/2/30 % peso/peso



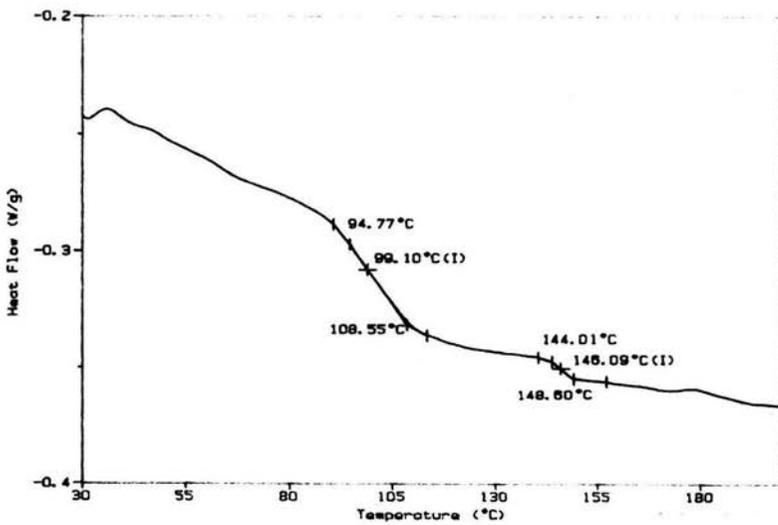
DSC PS/10-SPS/PA 67/3/30 % peso/peso.



DSC PS/2-SPS/PA 68/2/30 % peso/peso.



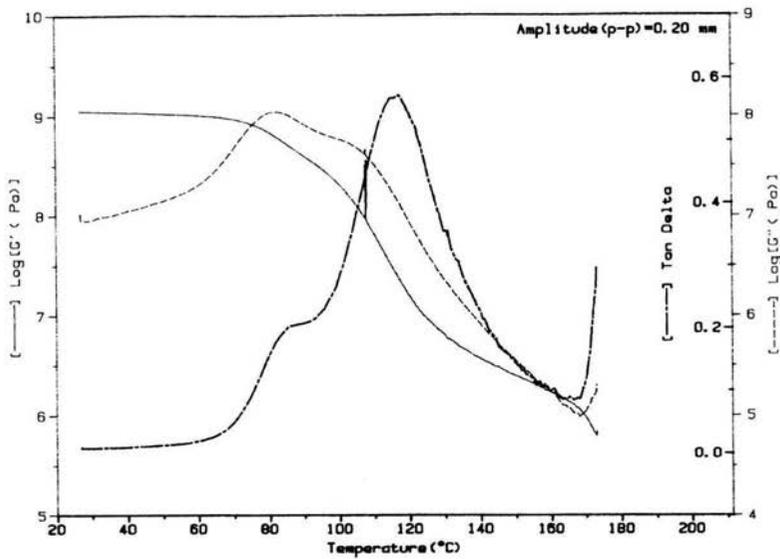
DSC PS/2-SPS/PA 67/3/30 % peso/peso.



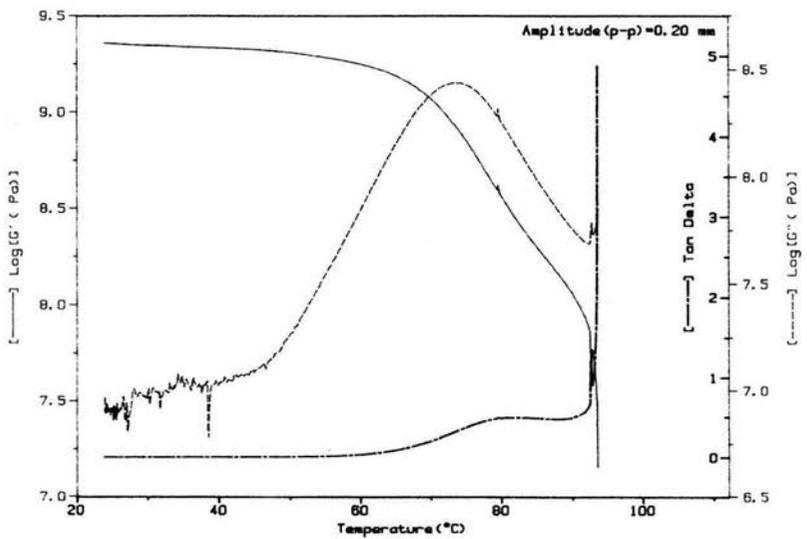
DSC PS/PA 70/30 % peso/peso.

TERMOGRAMAS

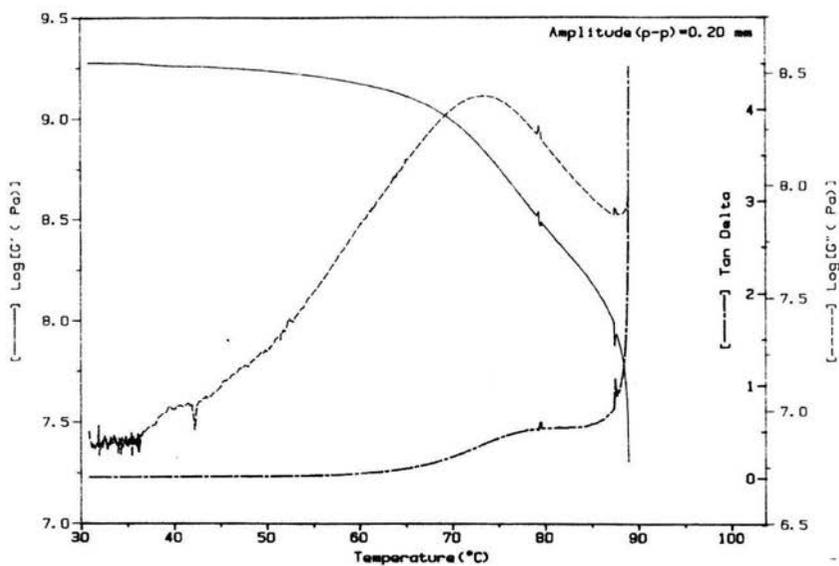
(DMA)



DMA PS/PA 70/30 % p/p.



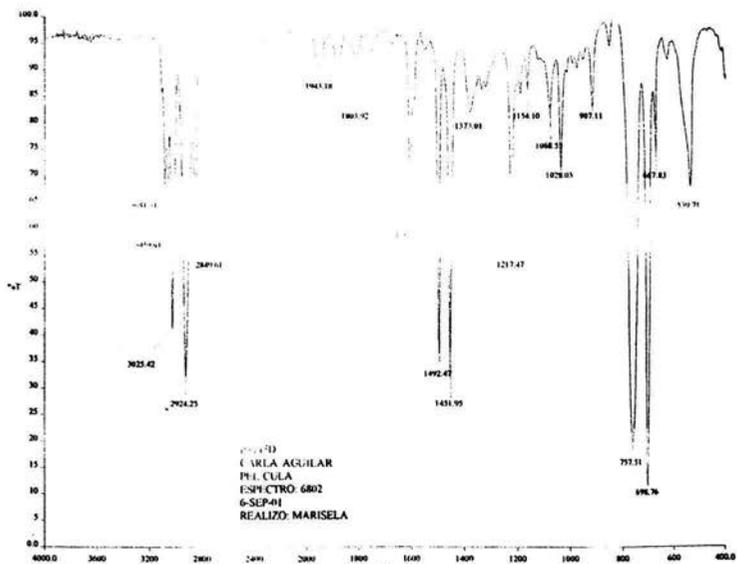
DMA PS/5-SPS/PA 67/3/30 % p/p.



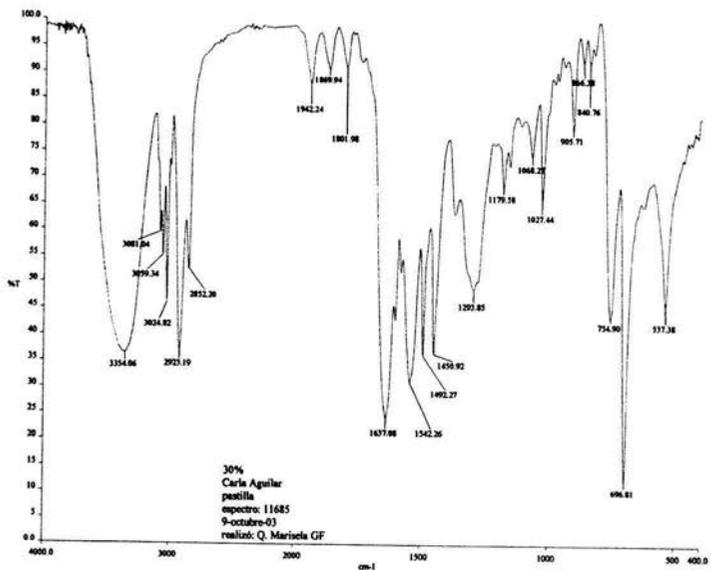
DMA PS/10-SPS/PA 67/3/30 % p/p.

INFRARROJO POR
TRANSFORMADA DE
FOURIER.

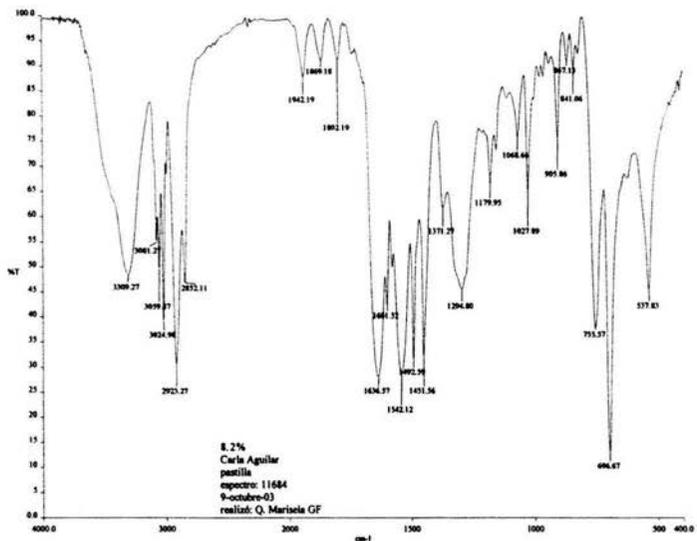
(FTIR)



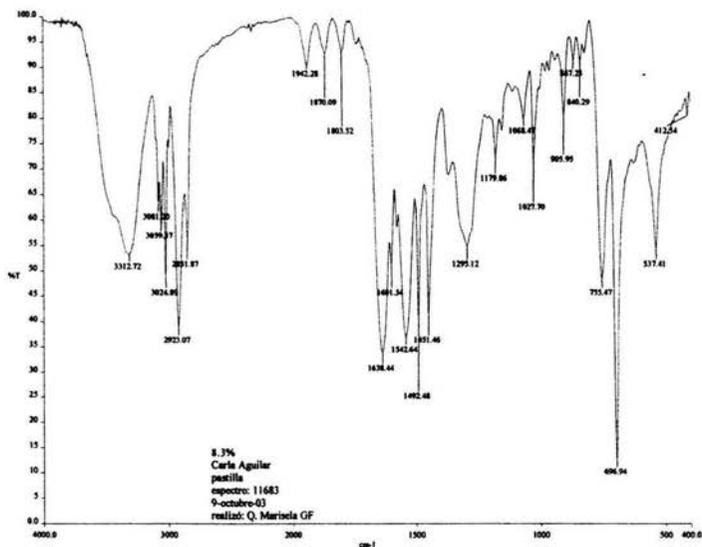
IR POLIESTIRENO 100% p/p.



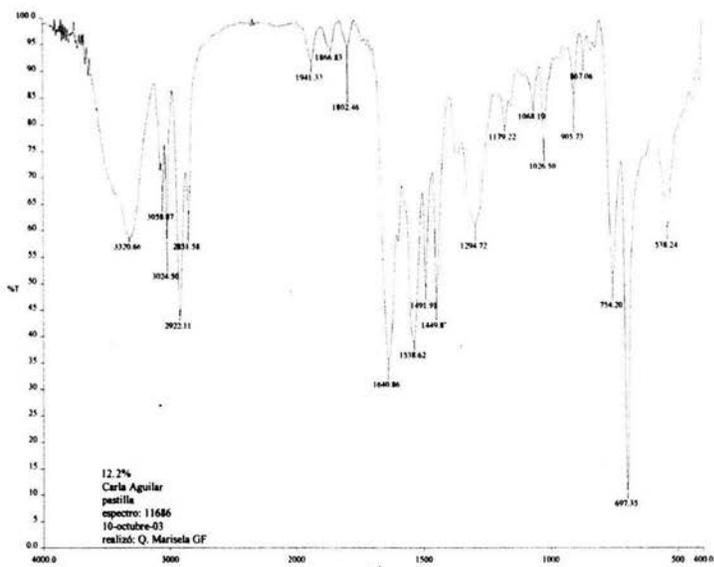
IR PS/PA 70/30 % p/p.



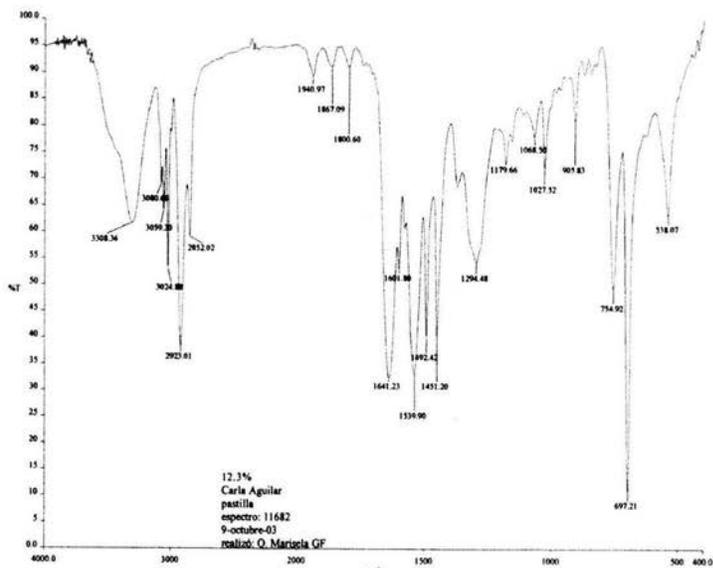
IR PS/5-SPS/PA 68/2/30 % p/p.



IR PS/5-SPS/PA 67/3/30 % p/p.



IR PS/10-SPS/PA 68/2/30 % p/p.



IR PS/10-SPS/PA 67/3/30 % p/p.