

## CAPITULO II. METODOLOGÍA

### 2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Todos los materiales utilizados en este proyecto de investigación fueron de vidrio, marca pyrex.

Las materias primas principales del copolímero fueron el Calprene 501(C-501) como cadena base y el Glicidil metacrilato (GMA) como el monómero a injertar, el C-501 fue proporcionado por la empresa Dynasol Elastómeros S.A. de C. V.; el GMA es de la marca Aldrich con una pureza del 97%.

Como solventes se utilizaron: el ciclohexano, el cloruro de metilo y el acetonitrilo, todos los solventes eran de la marca Fermont con un grado de pureza HPLC.

Para quitar el inhibidor del monómero GMA se utilizó: algodón, Alox ( $Al_2O_3$ ) y malla sieven, los dos últimos marca Aldrich con una corriente de arrastre de nitrógeno.

El iniciador que se utilizó para la reacción de coploimerización fue el 1,1 azobis (ciclohexacarbonitrilo) en polvo marca Aldrich.

Para realizar las mezclas se utilizó como polímero de ingeniería a modificar el PET, como elastómero se utilizó el SEBS Kraton G1651 de la empresa Dynasol Elastómeros S. A. de C. V. y se utilizaron como aditivos compatibilizantes comerciales para la comparación de resultados el Lotader AX 8840 y el Lotader AX 8900 de la empresa Arkema.

## 2.2 PROCEDIMIENTO

### 2.2.1 LAVADO DE ELASTÓMERO

Se pesaron 10 gramos de elastómero y se vaciaron en un vaso de precipitado en seguida se agregaron 160 ml de cloruro de metilo para disolver el elastómero, se agitó hasta su completa disolución, resultando una solución color blancuzca. Después se adicionó acetonitrilo (200 ml) como coagulante para la obtención del elastómero puro, quedando en la solución solo antioxidantes, se dejó reposar 10 min. Posteriormente se filtró la solución obtenida con un filtro de teflón con poros de 0.45 micras de diámetro y con bomba de vacío para recuperar el elastómero puro y por último se colocó en una estufa a 81° C para eliminar los residuos de solvente durante 12 horas.

En la figura 2.1 se puede observar la apariencia física del C-501, proporcionado por la empresa Dynasol Elastómeros S.A. de C.V.



Figura 2.1.- Apariencia física del C-501 comercial.

### 2.2.2 PROCEDIMIENTO DESINHIBIDOR DEL GLICIDIL METACRILATO (GMA)

Se preparó una columna de separación con alox ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), algodón y por último malla molecular sieven, se hizo circular una corriente de Nitrógeno por todo el sistema, como corriente de arrastre, en seguida se agregó constantemente el GMA por la parte superior de la columna de tal forma que se hizo pasar por el alox después por, el algodón, por último, por la malla molecular sieven; se recolectó el GMA sin inhibidor en un frasco ámbar, se tapó muy bien y se guardó en un refrigerador a una temperatura de -2 a -8 °C, para evitar que se polimerizara.

El GMA, es un líquido incoloro, con un olor característico, en la figura 2.2 se observa la apariencia del monómero glicidil-metacrilato.



Figura 2.2.-Glicidil –metacrilato (GMA)

### 2.2.3 SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO C-501-GMA

Se instaló el sistema de reacción, como se muestra en la figura 2.3, el cual constaba de las siguientes partes: una parrilla eléctrica, un cristalizador con anticongelante, un reactor de 1 litro, con tapa de 4 orificios, un agitador mecánico con varilla metálica, un refrigerante en espiral, un termómetro de -20 a 110°C, 2 embudos de separación de 125 ml y una conexión en Y.



Figura 2.3.- Sistema de reacción para la síntesis del copolímero compatibilizante C-501-GMA

Una vez instalado el sistema de reacción, se procedió a iniciar con el proceso de obtención del copolímero:

En el reactor antes mencionado se agregó ciclohexano como medio de reacción en una cantidad de 540ml se calentó hasta 60°C, en seguida se adicionó el C-501(75% en peso) lavado al sistema de reacción y se agitó constantemente hasta su completa

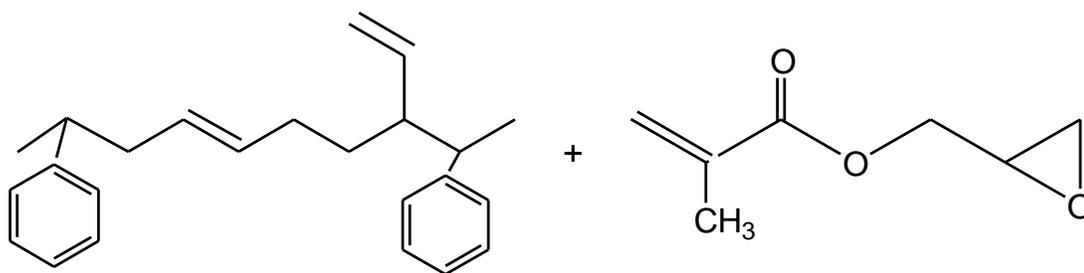
disolución con un agitador mecánico, por separado se disolvió el iniciador (1% en peso) en ciclohexano a 60°C inmediatamente después, se vertió en un embudo de separación y se agregó al sistema gota a gota, en seguida se adicionó el monómero GMA (25% en peso) gota a gota por medio de un embudo de separación. Posteriormente que terminó el goteo se dejó reaccionar por 3.5 horas con agitación constante a 60°C, la reacción se llevo a cabo en una atmosfera inerte.

Al terminar el tiempo de reacción se vertió la solución producto en cajas petri( cada una con 50 ml) y se introdujeron en una estufa a 81°C para la eliminación del solvente.

La reacción de copolimerización entre el C-501y el GMA se llevo a cabo por radicales libres en donde se utilizo un iniciador azo para formar los espacios activos en la cadena del C-501 rompiendo la doble ligadura y quedando un carbocatión listo para reaccionar, por su parte el GMA rompe su ciclo para poder unirse con el carbocatión.

Enseguida se presenta el mecanismo y la estructura del monómero del copolímero C-501-GMA propuestos.

Reacción de copolimerización

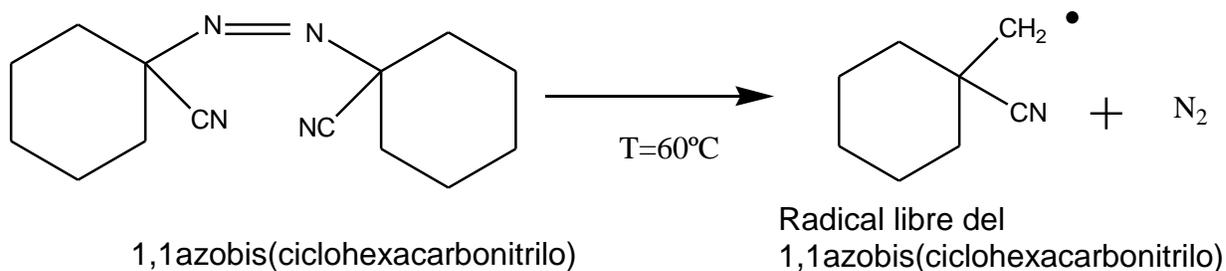


Calprene 501 (C-501)

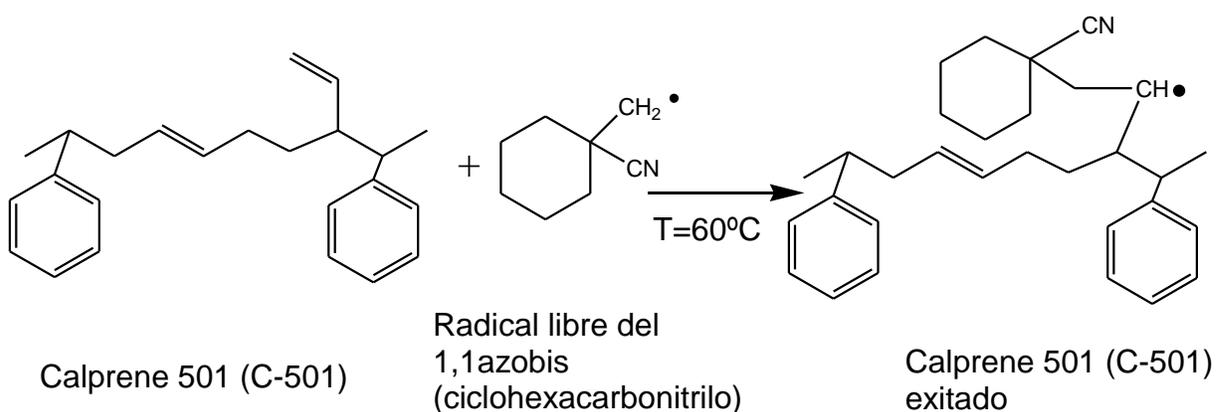
Glicidil metacrilato (GMA)

Mecanismo de reacción propuesto:

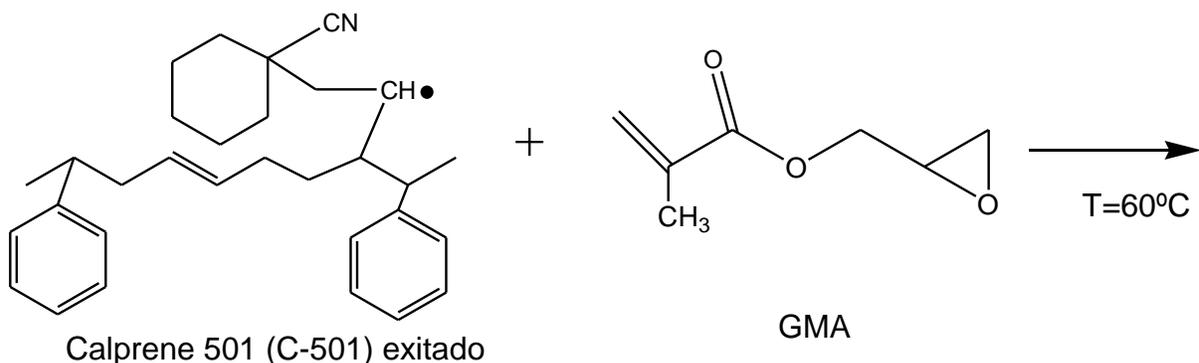
El primer paso es la formación del radical libre del iniciador por medio de calor (60°C)



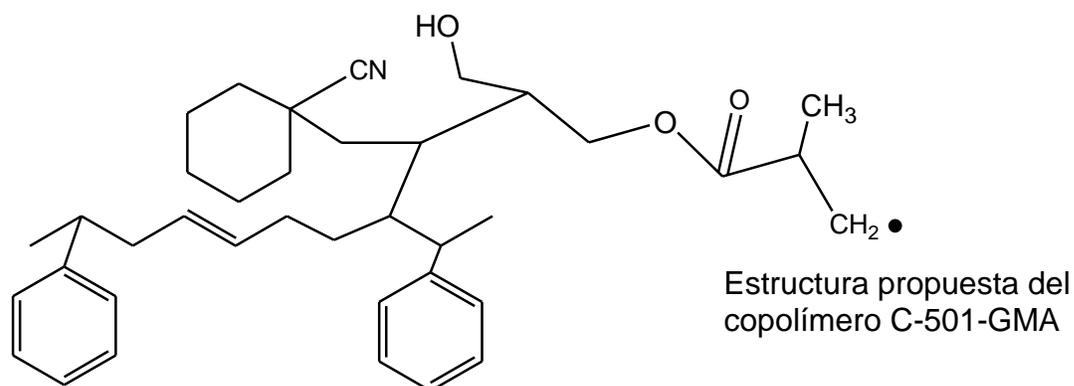
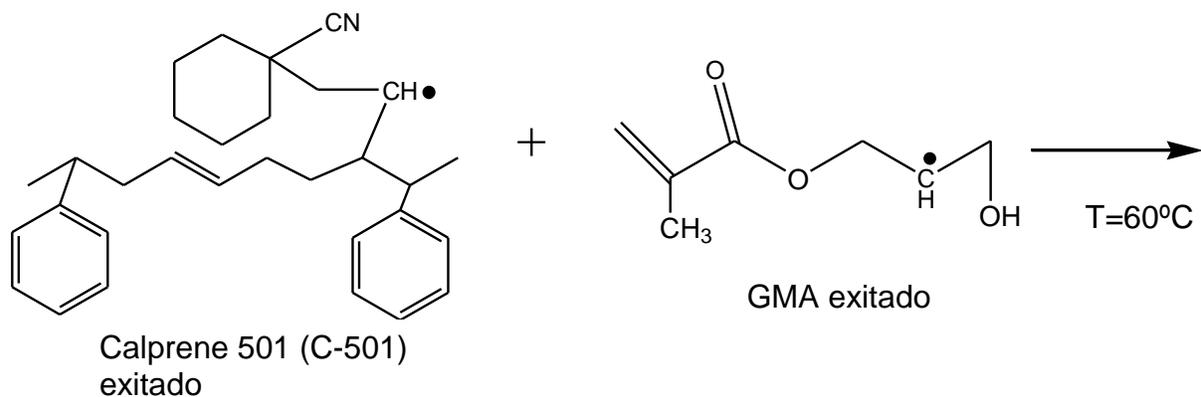
En el segundo paso el radical libre del iniciador reacciona con el C-501 para formar espacios activos, absorbiendo un H y rompiendo la doble ligadura.



En el siguiente paso el GMA reacciona con el C-501 formando la cadena viviente, esta reacción se repite n veces hasta que un monómero del C-501 se una con otro monómero de sí mismo y pare la reacción. El monómero tiene dos posibilidades de reaccionar: a) rompiendo el ciclo, b) deshaciendo la doble ligadura

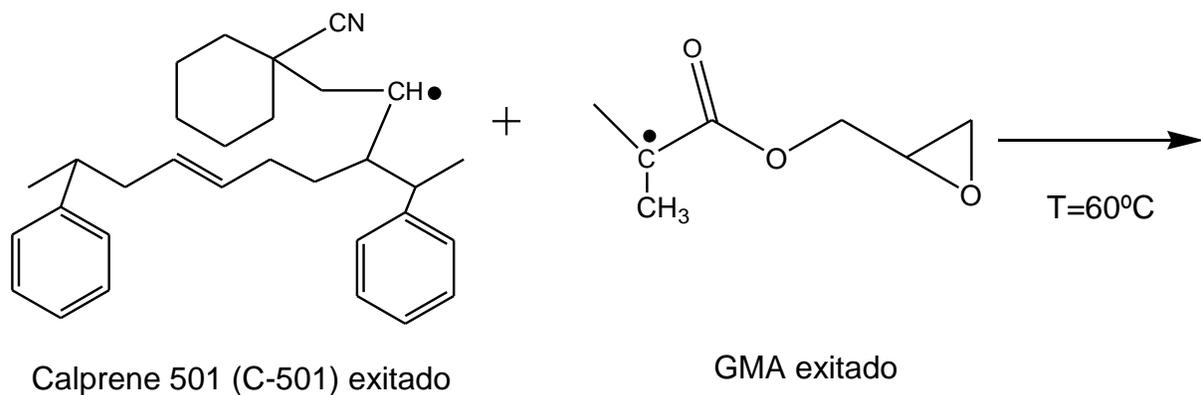


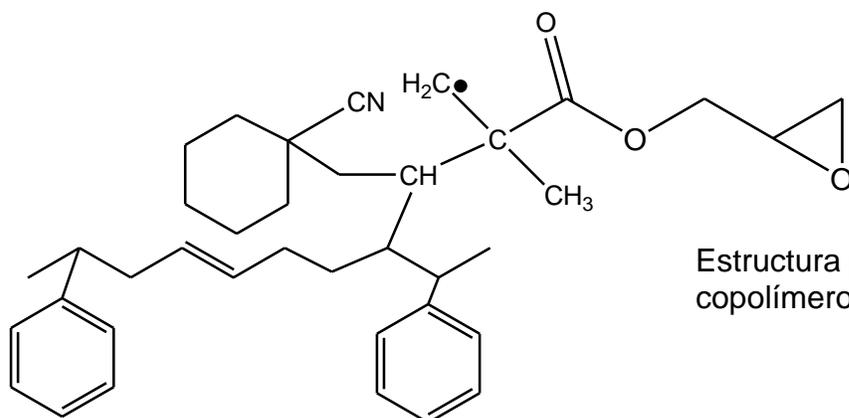
a) El GMA rompe su ciclo para reaccionar con el C-501 formando la cadena viviente.



Por esta vía la cadena sigue creciendo por la rotura de la doble ligadura en el extremo.

b) El GMA reacciona con el C-501 rompiendo la doble ligadura formando la cadena viviente.





Estructura propuesta del copolímero C-501-GMA

La cadena sigue creciendo por el radical  $\text{CH}_2^*$  el cual se forma después de la unión del GMA con el C-501.

En la tabla 2.1 se muestra el diseño experimental que se utilizó para la obtención de las condiciones óptimas (temperatura y tiempo) de reacción. La cantidad de iniciador (1% en peso) se tomó por bibliografía (Chapleu 2003).

Tabla 2.1.- Diseño experimental 1 Obtención de las condiciones optimas

CONDICIONES	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (HORAS)
A	60	5
B	70	5
C	80	5

## **2.3 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO INJERTADO (C-501-GMA)**

### **2.3.1 CARACTERIZACIÓN DEL COPOLÍMERO POR ESPECTROSCOPIA DE RAYOS INFRARROJO POR TRANSFORMADAS DE FOURIER FTIR**

La espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier es una técnica de análisis instrumental que permite la caracterización de materiales por absorción de luz infrarroja dentro de la región del espectro electromagnético de  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $600\text{cm}^{-1}$  para polímeros, obteniendo como resultado un espectro con bandas características del material.

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es una técnica analítica muy utilizada, motivo por el cual se han comercializado una gran variedad de aparatos de diversos grados de complejidad. Todos ellos se basan, en líneas generales, en el mismo principio. La radiación emitida por un foco, constituida por un cuerpo caliente, es dispersada por medio de un monocromador adecuado. La intensidad de las frecuencias escogidas se mide mediante el correspondiente detector antes y después de atravesar la muestra. La mayoría de los aparatos comerciales, dan automáticamente el registro gráfico de la absorbancia en función de la longitud de onda, para el cual el movimiento de avance del papel registrador, está sincronizado con el cambio de frecuencia de la radiación incidente ( Koenig,1992).

Los espectros obtenidos de infrarrojo contienen generalmente un gran número de bandas significativas que se identifican por su frecuencia y su intensidad. Esta última se clasifica en intensa, media, débil y variable. El ensanchamiento de algunas bandas debido a cambios rotacionales se denota a veces con el símbolo “b” pero, a efectos de interpretación, las bandas de absorción se refieren únicamente a los cambios vibracionales. La frecuencia de una vibración característica de una molécula depende del tipo de los agrupamientos atómicos existentes en la estructura y del tipo de entorno molecular que se les rodea (Koenig, 1992).

Se caracterizaron las diferentes muestras del copolímero injertado obtenido (elastómero-GMA) por FTIR en un equipo marca “Perkin Elmer Spectrum One” con

un rango de  $6000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  contra % de transmitancia por el método de pastillas de bromuro de potasio (KBr). El equipo utilizado se muestra en la figura 2.4.



Figura 2.4.- Equipo de FTIR

### 2.3.2 MONITOREO DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO DE REACCIÓN

Para encontrar la temperatura óptima de reacción se realizó un monitoreo por medio de FTIR, para esto se tomaron muestras cada media hora de 50ml de cada una de las condiciones anteriores (A, B, C), con el fin de encontrar cual temperatura favorecía el máximo injerto del monómero GMA en el elastómero termoplástico C-501 (se tomó como parámetro de comparación la intensidad del pico, no el área).

Una vez que se encontró la temperatura óptima se analizaron cada una de las muestras obtenidas y se compararon las intensidades de los picos presentes en el espectro del FTIR para seleccionar el tiempo en donde ocurrió el máximo injerto del GMA en el C-501.

### 2.3.3 CARACTERIZACIÓN DEL C-501-GMA POR ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA)

El análisis dinámico mecánico es la técnica térmica analítica más sensible para detectar transiciones asociadas al movimiento en las cadenas de los polímeros. La técnica comprende la medición de la frecuencia de resonancia y amortiguación mecánica de un material obligado a flexionarse a una amplitud seleccionada. La amortiguación mecánica es la cantidad de energía disipada por la muestra mientras oscila, en tanto que la frecuencia de resonancia define el modulo elástico o rigidez (Willar y col., 1998).

El análisis dinámico-mecánico permite estudiar, entre otras cosas, propiedades mecánicas en función de la temperatura, así como transiciones moleculares ( $T_g$ ) y fenómenos de fluencia y de relajación de esfuerzo (<http://www3.uji.es/~lagaron/dma.html>, Junio, 2007).

Para caracterizar la muestra se fabricó una película, la cual se elaboró en una prensa marca Carver, INC aplicando 250°C de temperatura y una presión de 3000 lb. En la figura 2.5 se muestra la prensa utilizada.



Figura 2.5.- Prensa

La película obtenida en la prensa con las condiciones óptimas de reacción del copolímero injertado (elastómero-GMA) se analizó por DMA en un equipo marca “TA Instruments 2980 Dynamic Mechanical Analyzer” (ver Fig. 2.6) con una mordaza Cantilever Dual, con una rampa de 5°C por minuto de temperatura y un rango de temperaturas de -120 hasta 200°C en el modo de operación multifrecuencia, con una frecuencia de 1 Hz.



Figura 2.6.- Equipo DMA

Se utilizó como blanco una muestra en forma de película del C-501 comercial para poder observar si existió una funcionalización al injertar el monómero, basándose en la comparación de las  $T_g$  correspondientes para cada material.

### 2.3.4 CARACTERIZACIÓN POR CROMATOGRAFÍA PERMEABLE EN GEL (GPC)

La técnica más rápida y más utilizada, para determinar promedios de pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares, es la cromatografía de gel

permeable (GPC), también llamada, en la actualidad, cromatografía de exclusión por tamaños (SEC). Se trata de una técnica de cromatografía en columna. Consiste en hacer eluir un polímero en disolución, a través de una columna, en la que, como relleno, hay un gel microporoso. El gel tiene una cierta distribución de diámetros de poro. Entonces, las macromoléculas, al atravesar el gel, se separan de acuerdo con su tamaño. Las moléculas de mayor tamaño tienen acceso sólo a los poros de mayor diámetro y se retienen menos en el gel (eluyen primero, los tiempos de retención son menores), mientras que las de menor tamaño tienen también acceso a los poros de menor diámetro y se retienen más en el gel (eluyen más tarde, tiempos de retención mayores). Se produce, así, una elución gradual por tamaños moleculares, de mayor a menor tamaño.

Para que haya una separación cromatográfica de las diferentes macromoléculas, deben existir diversos diámetros de poros, para que así, las moléculas de diferente tamaño tengan tiempos de retención diferentes. Por tanto, las condiciones de trabajo (elección de las columnas) serán función de los tamaños de las especies que se quieran separar.

Para un sistema polímero-eluyente-temperatura, el tiempo de retención es función del peso molecular. Por lo tanto, existe una relación entre el peso molecular de un polímero y el tiempo de retención. Si, para un polímero determinado se conoce dicha relación, se puede calcular su peso molecular a partir del tiempo de retención. Como la relación entre el peso molecular y el tiempo de retención es característica del peso molecular del polímero, del eluyente, de la temperatura y del equipo cromatográfico, hay que determinar dicha relación por calibrado. Normalmente, se procede al calibrado con muestras de polímeros de pesos moleculares conocidos, para unas condiciones de trabajo determinadas. ([http:// www. monografías. com/trabajos13/sepal/sepal.shtml](http://www.monografías.com/trabajos13/sepal/sepal.shtml)).

Para el análisis por GPC se preparo la muestra usando 25 miligramos de polímero en 10 mililitros de Tetrahidrofurano (THF) grado HPLC. La medición se realizó en un

equipo GPC Hewlett Packard de la serie 1100, utilizando una columna SHODEX 506 de Waters, y THF como fase móvil a una temperatura de 40°C.

### 2.3.5 CARACTERIZACIÓN POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN)

Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$ .

Existen más núcleos en el estado de espín  $\alpha$  que en el  $\beta$  pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN. La diferencia de energía entre los dos estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , depende de la fuerza del campo magnético aplicado  $H_0$ . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (**rf**) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término

resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos. (Silverstein y col., 1998). En la figura 2.7 se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo de resonancia magnética nuclear.

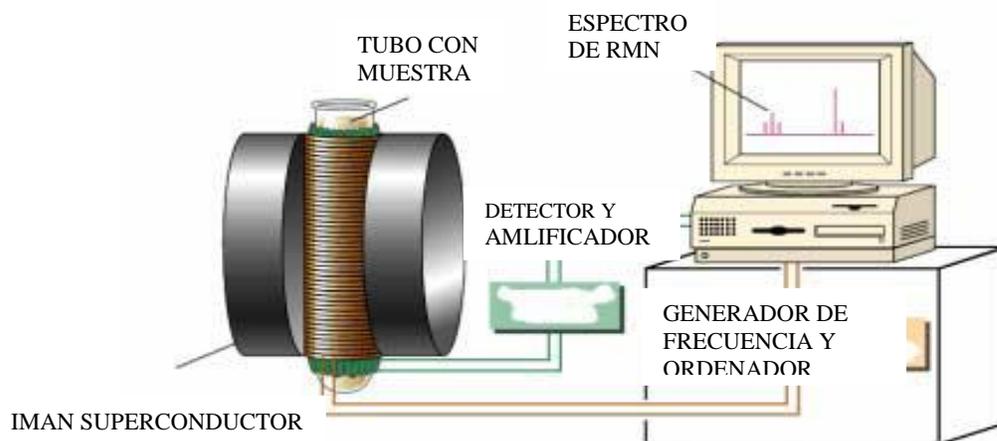


Figura 2.7.- Esquema de partes principales de un equipo de RMN

La caracterización del copolímero por el análisis RMN de protón de hidrógeno (NMR  $^1\text{H}$ ), se utilizó tetrametilsilano como referencia, y un equipo JEOL A101.

#### 2.4 MEZCLAS PET-SEBS-COMPATIBILIZANTE

Las mezclas se realizaron por medio de extrusión en un extrusor marca Werner & Pfleiderer con cinco zonas de calentamiento partiendo en un perfil de 180°C a 205°C, el extrusor fue de doble husillo de configuración variable L/D= 25:1. Se elaboraron mezclas como se presenta en el diseño experimental 2 que se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2.- Diseño experimental 2 (mezclas PET-SEBS-Compatibilizante)

<b>MEZCLA</b>	<b>PET (%PESO)</b>	<b>SEBS (%PESO)</b>	<b>LOTADER AX8840 (% PESO)</b>	<b>LOTADER AX8900 (% PESO)</b>	<b>C-501- GMA (% PESO)</b>
<b>1</b>	80	15	5	0	0
<b>2</b>	80	15	0	5	0
<b>3</b>	80	15	0	0	5
<b>4</b>	85	15	0	0	0

## 2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS

### 2.5.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes: Cañón de electrones, sistema de lentes y una pantalla fluorescente. Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío.

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

El filamento es calentado por el pasaje de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la

apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El sistema de lentes está formado por lentes condensadores, objetivo, intermedia y proyectora. Las lentes condensadoras, en los microscopios, más modernos son dos. La primera, proyecta la imagen punto de entrecruzamiento de magnificada (spot-size), mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra limita al haz que incide sobre la muestra.

La lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones,(<http://en.wikipedia.org/wiki/transmission-electron-microscopy>,Febrero, 2008).

Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluórese cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible. En la figura 2.8 se presenta un microscopio electrónico de transferencia.

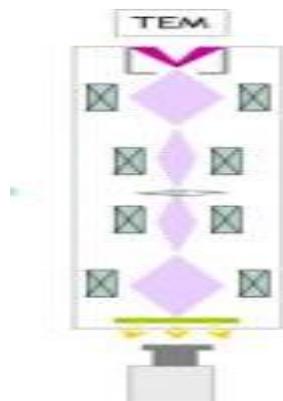


Figura 2.8.- Microscopio electrónico de transferencia

Mediante el podemos estudiar la estructura de un material orgánico o inorgánico. Para esto, existen diferentes formas de operación que posibilitan el estudio de una característica en particular. Entre las aplicaciones del TEM para el estudio de materiales no- biológicos y biológicos podemos nombrar:

- Determinación de estructura cristalina en minerales, metales, etc.
- Estudio de catalizadores.
- Determinación de impurezas, precipitados, etc.
- Identificación de bordes de grano e interfaces en metales.
- Estudio de fases y zonas cristalinas en polímeros.
- Identificación de planos cristalinos.
- Cambios estructurales de materiales sometidos a diferentes tratamientos térmicos.
- Realización de estudios de histoquímica para identificar compuestos específicos.
- Estudios de estructuras moleculares.

Se realizó la microscopia electrónica de transferencia (TEM) a la mezcla PET-SEBS sin aditivo compatibilizante y a las mezclas de PET-SEBS-Compatibilizante (Lotader AX 8840 y C-501-GMA) en un microscopio marca Jeol modelo 140X usando un objetivo de 4000X.

### **2.5.2 PRUEBAS MECÁNICAS**

En ingeniería se necesita saber cómo responden los materiales sólidos a fuerzas externas como la tensión, la compresión, la torsión, el impacto, la flexión o la cizalladura. Los materiales sólidos responden a dichas fuerzas con una deformación elástica (en la que el material vuelve a su tamaño y forma originales cuando se elimina la fuerza externa), una deformación permanente o una fractura.

La tensión es una fuerza que tira; por ejemplo, la fuerza que actúa sobre un cable que sostiene un peso. Bajo tensión, un material suele estirarse, y recupera su longitud original si la fuerza no supera el límite elástico del material. Bajo tensiones

mayores, el material no vuelve completamente a su situación original, y cuando la fuerza es aún mayor, se produce la ruptura del material.

La Elasticidad propiedad de un material que le hace recuperar su tamaño y forma original después de ser comprimido o estirado por una fuerza externa. Cuando una fuerza externa actúa sobre un material causa un esfuerzo o tensión en el interior del material que provoca la deformación del mismo. El máximo esfuerzo que un material puede soportar antes de quedar permanentemente deformado se denomina límite de elasticidad. ([http://es.wikipedia.org/wiki/Prueba\\_de\\_impacto](http://es.wikipedia.org/wiki/Prueba_de_impacto),2008).

La compresión es una presión que tiende a causar una reducción de volumen. Cuando se somete un material a una fuerza de flexión, cizalla o torsión, actúan simultáneamente fuerzas de tensión y de compresión. Por ejemplo, cuando se flexiona una varilla, uno de sus lados se estira y el otro se comprime.

Definimos a la dureza como la resistencia de los materiales a ser penetrados, a absorber energía o a ser cortados.

La clasificación de los métodos de dureza de acuerdo al procedimiento empleado para su realización se divide en tres importantes grupos:

1. Los que miden la resistencia que oponen los cuerpos a la penetración.
2. Los que miden la resistencia elástica o al rebote.
3. Los que miden la resistencia que oponen los cuerpos al corte o la abrasión.

Las pruebas de impacto se utilizan en ingeniería de polímeros para estudiar la tenacidad de un material. Este material puede ser un polímero o un copolímero, (<http://www.monografias.com/trabajos12/pruemec/pruemec.shtml>,2008).

Debido a las características termoplásticas de los polímeros, las pruebas de impacto requieren cierta velocidad en su actuación, velocidades lentas producen más bien movimientos de deformación plástica o creep, permitiendo a los segmentos de las macromoléculas la relajación de esfuerzos. Las velocidades para impacto incluyen el rango de  $10^{-1} - 10^0 \text{ s}^{-1}$ .

## CAPITULO II. METODOLOGÍA

Las pruebas de acuerdo con Izod, incluyen una probeta anclada a una prensa la cual sostiene a la misma, que es sujeta al impacto.

Las pruebas mecánicas de impacto Izod ranurado y las pruebas de procesamiento se realizaron siguiendo la norma ASTM D412, (American Society for Testing and Materials), esta norma es utilizada para estandarizar las pruebas mecánicas de elongación resistencia al impacto y modulo mecánico (procesamiento) a nivel internacional.

Para las pruebas de Resistencia al impacto se prepararon muestras con dimensiones de 6.2\*1.2\*0.3 cm, con una muesca de 2.54 cm de profundidad y un ángulo de 22°.