

## CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presenta inicialmente la apariencia física del copolímero obtenido C-501-GMA, así como los resultados de las caracterizaciones por FTIR en donde se observa la aparición de grupos funcionales característicos del monómero injertado GMA.

Posteriormente se presentan los resultados de DMA donde se observa los termogramas del C-501 comercial y del copolímero obtenido, con el fin de comparar sus  $T_g$ 's, y confirmar la injertación del monómero en la cadena principal indicando la funcionalización del elastómero.

Se comparan los resultados de GPC de los compatibilizantes comerciales y el C-501-GMA, con los que se obtiene el peso molecular de cada uno, así como también los resultados del análisis por RMN con los que se obtiene el porcentaje en peso del GMA en la cadena del C-501, también se comparan las  $T_g$ 's obtenidas por DMA, y se presentan las polidispersidades de los compatibilizantes.

Se discuten las microscopias obtenidas por TEM de las mezclas de PET-SEBS con el compatibilizante comercial ( Lotader AX 8840) y con el compatibilizante sintetizado C-501-GMA así como también las microscopias de la mezcla sin compatibilizante con la finalidad de observar y comparar la dispersión del SEBS en la matriz del PET.

Por último se discuten los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas que se le realizaron a las mezclas antes mencionadas en el diseño experimental 2, contra los resultados del PET puro. En los cuales se confirma que el compatibilizante C-501-GMA mejora las propiedades mecánicas del polietilentereftalato.

### 3.1 COPOLÍMERO C-501-GMA

Para llegar a las condiciones óptimas de reacción, antes se probaron diferentes composiciones (90/10, 85/15), se experimentó con diversas condiciones de reacción: tres temperaturas (60, 70 y 80°C), diferentes tiempos de reacción (1, 3.5, 4 y 5 horas), diversas cantidades de solvente y materia prima, tiempos de secado (12, 24, 36 y 48 horas), diferentes métodos de recuperación del copolímero (liofilizado, secado por estufa, agregando alcohol etílico, y acetonitrilo). También se probaron diferentes técnicas de adición para el GMA y para el iniciador: simultánea y secuencial, siendo esta última la que dio mejores resultados. Estas se presentan al final de este capítulo en el apéndice, así como también se realizaron pruebas de solubilidad del copolímero en diversos solvente en frío y a temperaturas cercanas al punto de ebullición de los solventes utilizados (ver apéndice).

Las condiciones óptimas para la obtención del copolímero compatibilizante son: 75% en peso de C-501, 1% de 1,1 azobis (ciclohexacarbonitrilo) como iniciador y 25% de GMA en peso en 540ml de ciclohexano como medio de reacción siguiendo la metodología antes mencionada en el capítulo II.

El copolímero se obtuvo en forma de película con bastante adherencia a las paredes del recipiente en el cual fue secado (cajas petri), después de que se le realizaron los lavados con acetona y alcohol etílico, esta adherencia desapareció. El producto final tenía una apariencia física de color amarillo ligeramente cristalino.

En la figura 3.1 se presenta el copolímero triturado con nitrógeno líquido, para darle uniformidad a su presentación con la idea de que su adición a la mezcla sea más sencilla para el proceso de extrusión.



Figura 3.1.- Apariencia del copolímero C-501-GMA

### 3.2 CARACTERIZACION POR FTIR

En la figura 3.2 se observan el espectro del C-501 lavado donde se pueden observar sus grupos funcionales característicos, este espectro se obtuvo por el método de ATR debido a que el C-501 por ser un elastómero presenta poca cristalinidad por lo que el método de la pastilla de KBR no funciona.

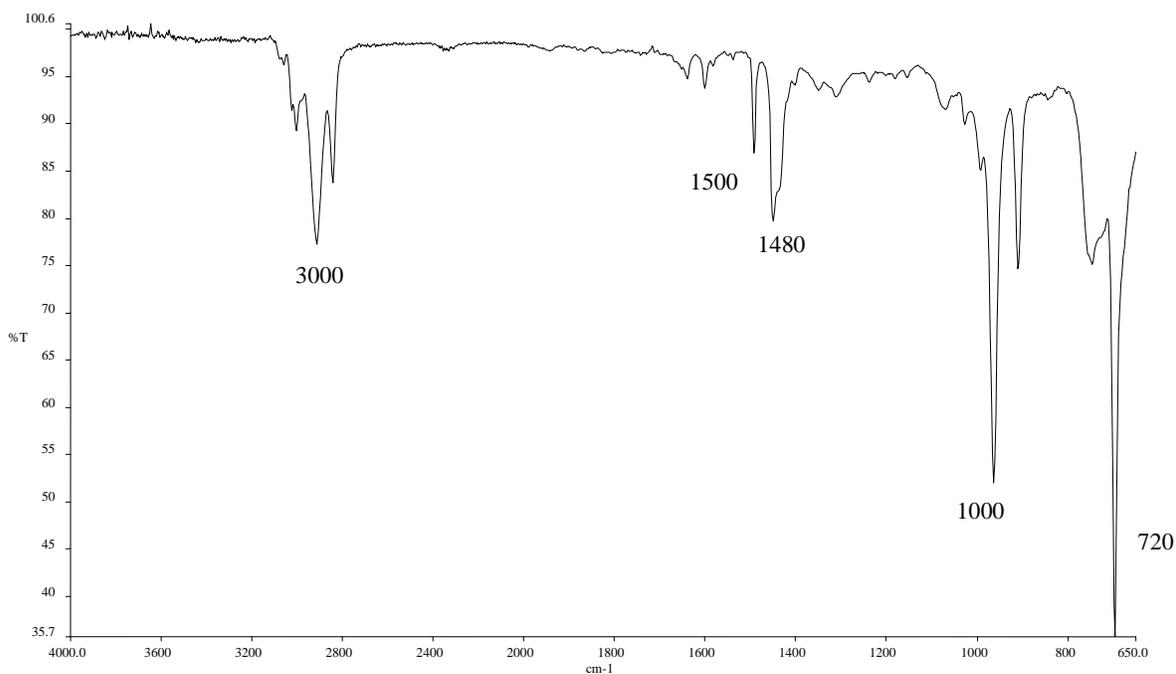


Figura 3.2.- Espectro (FTIR) del C-501 puro

### CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este espectro mostrado en la figura 3.2 se observan picos alrededor de los  $3000\text{cm}^{-1}$  de los grupos C-H correspondientes a los alcanos con una flexión elongacional, alrededor de los  $1500\text{cm}^{-1}$  se observan picos correspondientes a los grupos C=C del butileno con una flexión elongacional, y el pico de  $1480\text{cm}^{-1}$  corresponde a grupos C=C del poliestireno con una flexión elongacional, y la banda alrededor de  $1000\text{cm}^{-1}$  corresponde a grupos C-H del poliestireno con una flexión angular y por último se observa un pico a lo  $720\text{cm}^{-1}$  corresponden al anillo del poliestireno con una flexión angular.

En la figura 3.3 se presenta el espectro del copolímero injertado C-501-GMA obtenido con la temperatura y tiempo óptimos.

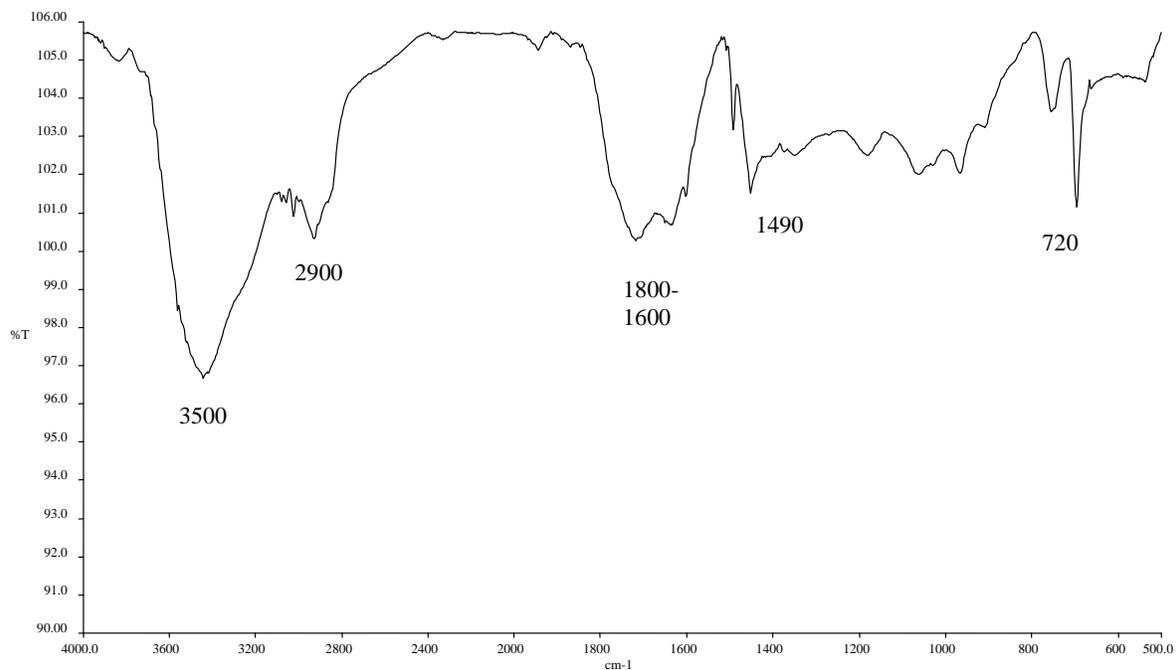


Figura 3.3.- Espectro (FTIR) del copolímero injertado C-501-GMA muestra A-7 (75/25 en peso) a una temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$

## CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este espectro se observa claramente la aparición de un pico en la región de los  $3500\text{cm}^{-1}$  correspondientes a grupos OH proporcionados por los ácidos carboxílicos, del GMA con una flexión elongacional este pico no lo presenta el espectro del C-501, alrededor de los  $2900\text{cm}^{-1}$  aparecen el estiramiento simétrico  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  con una flexión elongacional, entre los  $1800$  a  $1600\text{cm}^{-1}$  se observan los grupos carbonilos  $\text{C}=\text{O}$  los cuales son característicos del monómero injertado GMA con una flexión elongacional, este pico no aparece en el espectro del C-501, también se observan los picos característicos del poliestireno C-H alrededor de los  $1500\text{ cm}^{-1}$  y en los  $720\text{cm}^{-1}$  sigue presente el anillo del aromático.

Con la presencia de los grupos funcionales característicos del monómero en la cadena principal se confirma que efectivamente existió una reacción química y que la técnica para la obtención de dicho copolímero es efectiva.

### 3.3 MONITOREO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO

A continuación se presenta en la tabla 3.1 los valores de intensidad de los picos característicos de los grupos carbonilos en las diferentes muestras tomadas cada 30 min para las series A ( $60^\circ\text{C}$ ) y C ( $80^\circ\text{C}$ ), según el diseño experimental 1, presentado el capítulo II.

La serie B ( $70^\circ\text{C}$ ) se despreció porque mostraba poca cristalinidad en comparación con la serie A y C, esto debido a un muy bajo grado de injerto, esto ocasionó que el método de la pastilla de KBr no funcionara correctamente, ya que impedía el paso del haz de luz.

### CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tabla 3.1.- Intensidades de los grupos carbonilos para las diferentes temperaturas y tiempos para la muestra con las condiciones óptimas con una composición 75/25 % en peso.

		<b>SERIE A (60°C)</b>	<b>SERIE C (80°C)</b>
<b>MUESTRAS (75/25)</b>	<b>TIEMPO (Horas)</b>	<b>ALTURA PICO</b>	<b>ALTURA PICO</b>
<b>1</b>	<b>0.5</b>	0.0157	0.0165
<b>2</b>	<b>1</b>	0.0189	0.0182
<b>3</b>	<b>1.5</b>	0.0084	0.02
<b>4</b>	<b>2</b>	0.019	0.0217
<b>5</b>	<b>2.5</b>	0.02	0.0138
<b>6</b>	<b>3</b>	0.0051	0.0172
<b>7</b>	<b>3.5</b>	<b>0.0396</b>	<b>0.0295</b>
<b>8</b>	<b>4</b>	0.006	0.001

En esta tabla se observa claramente que a un tiempo de 3.5 horas en ambas series A y C da mayores valores de intensidad en los picos de los carbonilos, y así mismo la temperatura de 60°C favorece la reacción para un mayor grado de injerto del monómero en comparación a la serie C.

En la figura 3.4 se presenta una comparación de tres espectros de la serie A (60°C) (A-6, A-7, A-8) basándose en la intensidad (altura) del pico del grupo carbonilo.

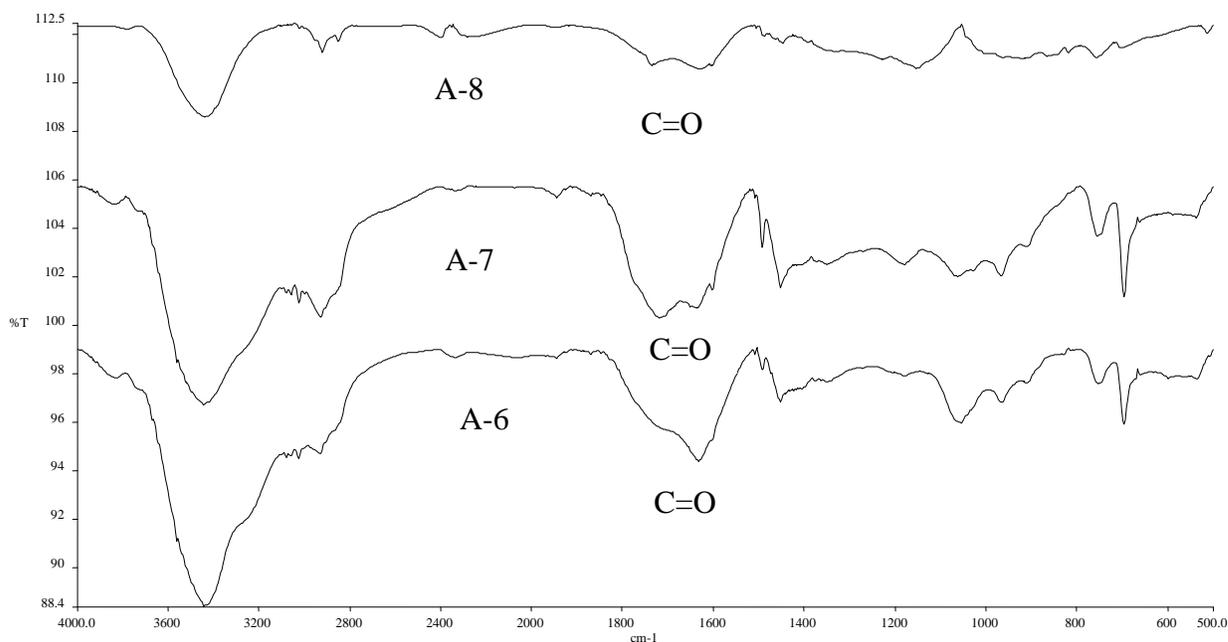


Figura 3.4.- Comparación de espectros FTIR de los picos de C=O de las muestras A-6, A-7 y A-8 con una composición de 75/25 % en peso, a una temperatura de 60°C.

En esta figura se observa claramente como el pico del grupo carbonilo de la muestra A-7 presenta una mayor altura que los picos de las muestras A-6 y A-8 comprobando que efectivamente el tiempo de reacción óptimo para la copolimerización es de 3.5 horas. Se compararon solamente estas tres muestras debido a que en ellas es más notable la diferencia en las alturas de los picos, en el apéndice I se presentan los espectros de todas las muestras tanto las de la serie A (60°C) como las de la serie C (80°).

En la figura 3.5 se presenta una comparación de las alturas de los picos de los de los grupos carbonilos de las muestras C-6, C-7 y C-8 con una composición 75/25 % en peso.

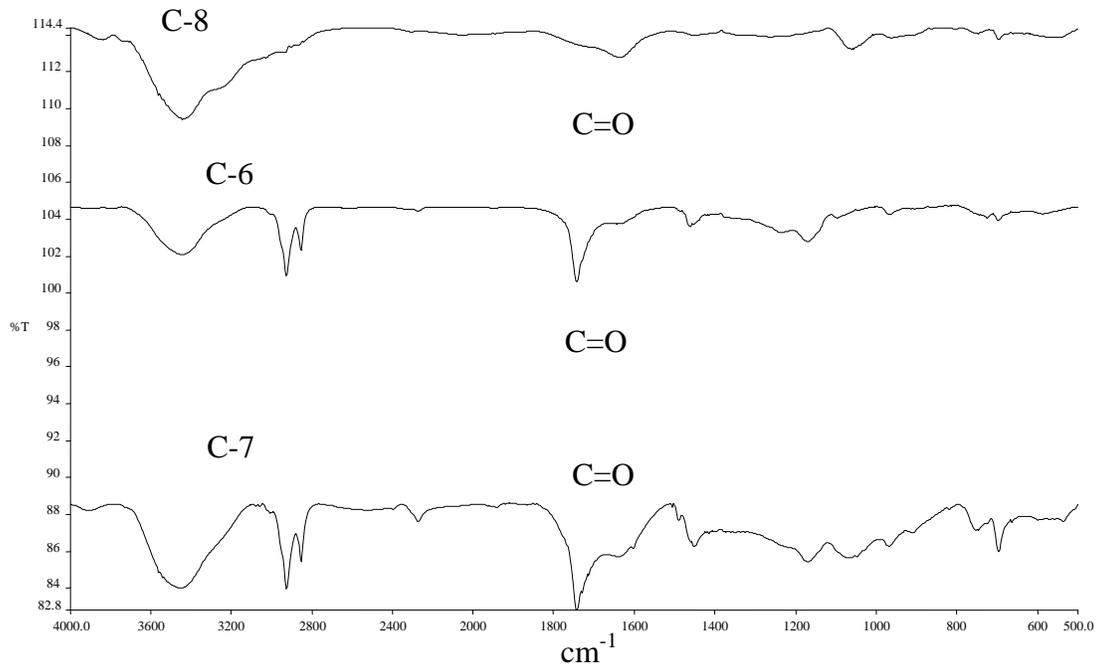


Figura 3.5.- Comparación de los picos carbonilos de las muestras C-6, C-7 y C-8 con una composición de 75/25 % en peso a una temperatura de 80°C.

En esta figura se observa que se sigue el mismo comportamiento en la serie C (80°C) como en la serie A (60°C), la muestra C-7 (3.5 horas) es la que presenta mayor altura en el pico por lo tanto es el tiempo que mas favorece el injerto del monómero GMA en la cadena del C-501.

En la figura 3.6 se presenta la comparación de las alturas de los picos de los grupos carbonilos de las muestras A-7 (60°C) y C-7 (80°C) de composición 75/25 % en peso.

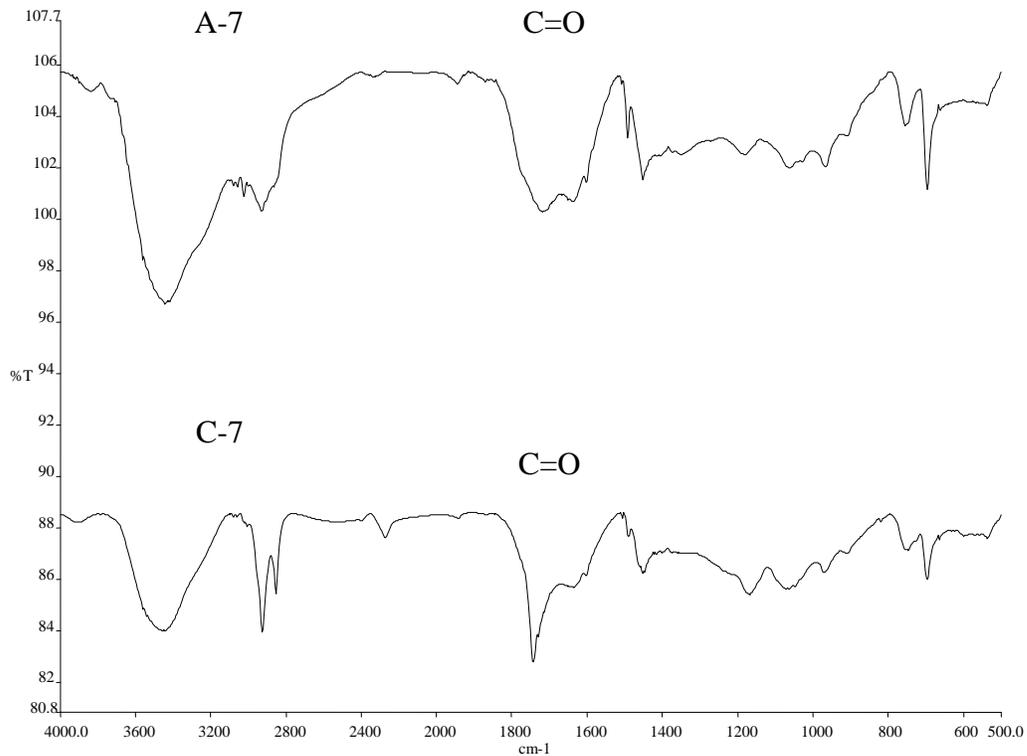


Figura 3.6.- Comparación de las alturas de los picos de los grupos carbonilos de las muestras A-7 (60°C) y C-7(80°C) con una composición 75/25 % en peso.

En esta figura se observa que la muestra A-7 presenta un pico del grupo carbonilo con mayor altura en comparación con la muestra C-7, con lo que se afirma que la temperatura más favorable para realizar el injerto es la de 60°C.

Basándose en los resultados anteriores se seleccionaron como las condiciones óptimas para dicha reacción la temperatura de 60°C y un tiempo de reacción de 3.5 horas.

### 3.4 CARACTERIZACIÓN POR ANÁLISIS DINAMICO MECÁNICO (DMA)

Esta es otra técnica más sensible que nos sirve para confirmar si existe un injerto del monómero en la cadena principal causando el aumento de cristalinidad, ya que este es uno de los fines de este proyecto ya que se busca obtener un material con bifuncionalidad para que sirva como compatibilizante entre un material amorfo y uno cristalino. En la figura 3.7 se muestra la curva Tangente delta del C-501 comercial.

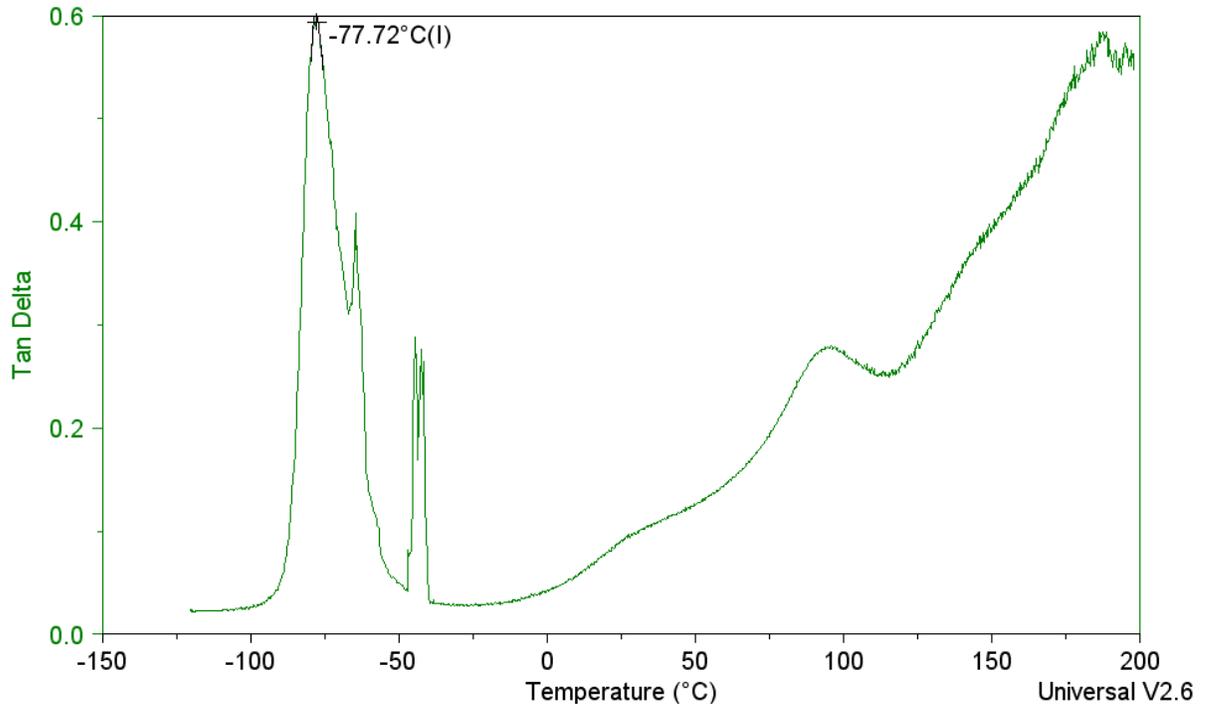


Figura 3.7.- Curva Tangente delta del C-501 comercial

En esta figura del C-501 comercial se puede observar la  $T_g$  alrededor de los  $-77^\circ\text{C}$  que se presenta en el pico más alto que se muestra en la variable tangente delta, la cual es muy cercana a la reportada por bibliografía que es de  $-80^\circ\text{C}$ , también aparecen otras  $T_g$ 's ( $-49$ ,  $-70$  y  $98^\circ\text{C}$ ), las cuales son correspondientes a los antioxidantes (3) con los que el elastómero está mezclado para su venta, y se observa el pico de degradación del C-501 a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$  aproximadamente.

En la figura 3.8 se presenta la curva Tangente delta del copolímero injertado C-501-GMA mostrando la  $T_g$  en la variable tangente delta contra temperatura.

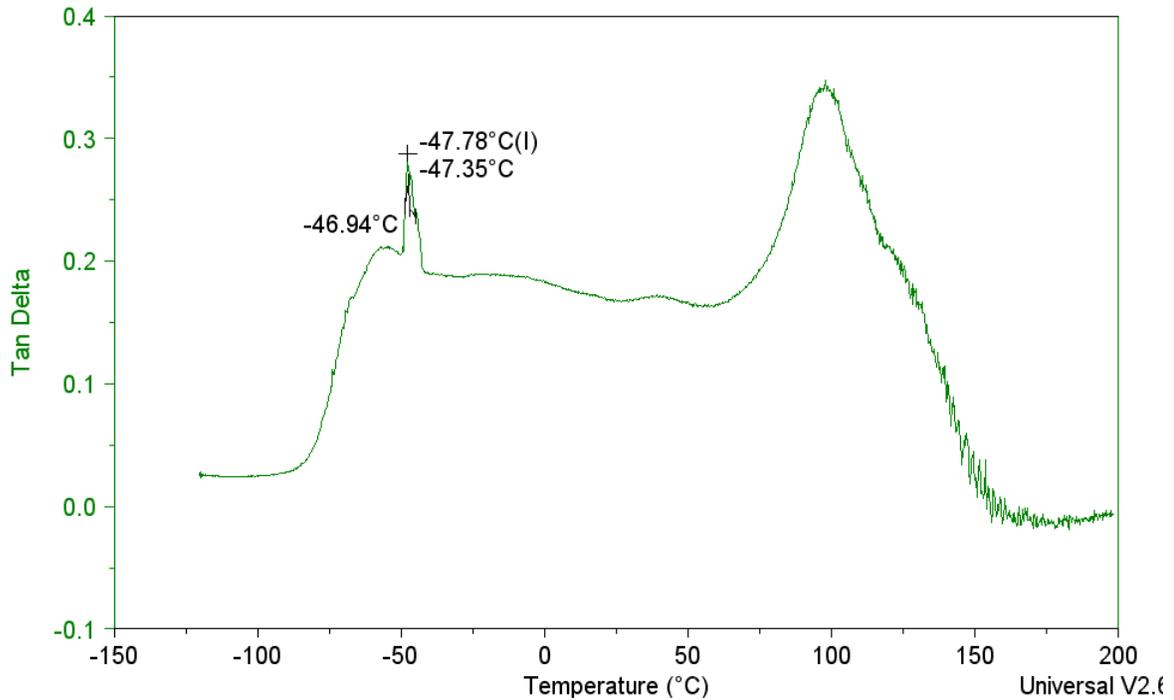


Figura 3.8.- Curva Tangente delta por DMA del copolímero C-501-GMA a 60°C y una composición 75/25 % en peso.

En esta figura se muestra una  $T_g$  de aproximadamente  $-47^\circ\text{C}$  confirmando una funcionalización del C-501, ya que al injertarse el GMA aumenta su cristalinidad y consecuentemente aumenta su  $T_g$ , se aprecia una diferencia de alrededor de los  $30^\circ\text{C}$  entre las temperaturas de transición del C-501 comercial en comparación con el copolímero injertado C-501-GMA, también se observa el pico de degradación aproximadamente a los  $100^\circ\text{C}$ .

En la figura 3.9 se presentan las curvas Tangente delta del C-501 comercial y el del copolímero C-501-GMA.

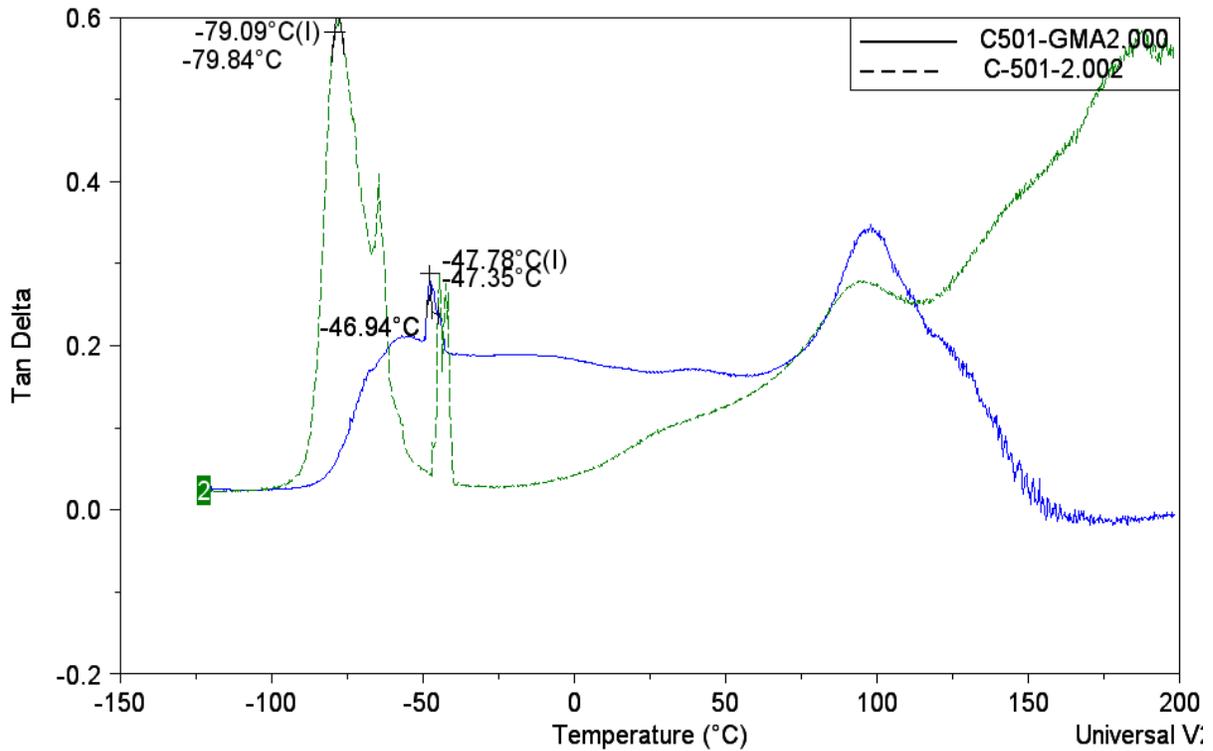


Figura 3.9.- Comparación de las curvas Tangente delta por DMA, del C-501 comercial (verde) y el copolímero C-501-GMA (azul).

En esta figura se observa como la  $T_g$  del copolímero está corrida aproximadamente  $30^\circ\text{C}$  en comparación de la  $T_g$  del C-501 comercial, esto nos indica que el elastómero utilizado como cadena principal (C-501) fue funcionalizado por el monómero GMA, con esto podemos asegurar que efectivamente se logró un copolímero con bifuncionalidad, una parte cristalina proporcionada por el GMA y otra elastómerica gracias al elastómero termoplástico C-501.

### 3.5 COMPARACIÓN DE LAS CARACTERIZACIONES GPC y RMN DE LOS COMPATIBILIZANTES COMERCIALES CON EL C-501-GMA

Se realizaron caracterizaciones en GPC a los compatibilizantes comerciales mencionados en el diseño experimental 2 y al C-501-GMA para conocer su peso molecular ( $M_w$ ).

En la figura 3.10 se presenta la curva de pesos moleculares obtenida por GPC para el copolímero C-501-GMA.

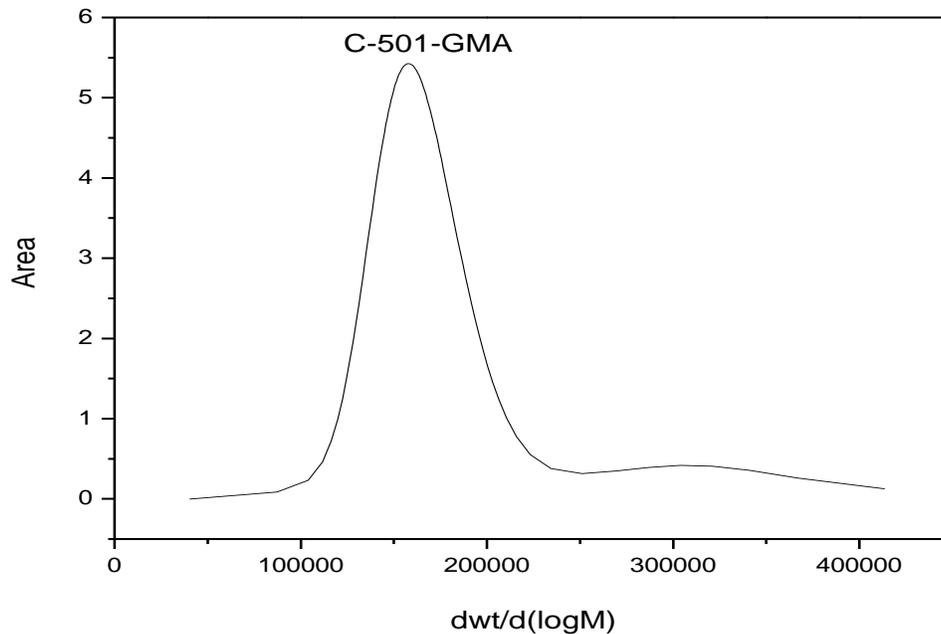


Figura 3.10.- Curva de pesos moleculares ( $M_w$ ) por GPC de la muestra A-7 a 60°C con una composición de 75/25.

En esta figura se observa que la curva de pesos moleculares ( $M_w$ ) para el Compatibilizante C-501-GMA (muestra A-7) alcanza su pico máximo alrededor de los 173, 200 g/mol, esta curva presenta un pico angosto indicativo de una polidispersidad no muy grande, después de realizar los cálculos pertinentes se obtuvo una polidispersidad de 1.7 reportada en la tabla 3.2. También se observa una ligera curva alrededor de los 3000 indicando la existencia un compuesto secundario.

De igual forma se realizó un análisis de resonancia magnética nuclear para poder conocer el porcentaje en peso del GMA en los compatibilizantes. Se realizaron caracterizaciones por DMA para conocer las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los tres compatibilizantes para comparar la cristalinidad basándose en sus  $T_g$ 's. En la tabla 3.2 se presentan los resultados de estas caracterizaciones.

Tabla 3.2. Comparación de los resultados del GPC, RMN y DMA de los compatibilizantes comerciales y el C-501-GMA.

Compatibilizante	Contenido de GMA [% peso]	M <sub>w</sub> Total [g/mol]	Polidispersidad	T <sub>g</sub>
			PD	[°C]
Lotader AX 8840 (Arkema)	8.0	119 500	2.5	-19
Lotader AX 8900 (Arkema)	8.0	104 500	2.6	-28
C-501-GMA	17.0	173 200	1.7	-47

En la tabla 3.2 se observa como el porcentaje en peso del GMA en el C-501-GMA obtenido por el análisis RMN, es el doble en comparación con los comerciales, así mismo se presentan los pesos moleculares (M<sub>w</sub>) obtenidos por la caracterización de los compatibilizantes por GPC, siendo mayor el M<sub>w</sub> del C-501-GMA y se observan las temperaturas de transición vítrea obtenidas por DMA, el C-501 presenta una T<sub>g</sub> de -47 °C la cual es menor en comparación de los compatibilizantes Lotader's, así como también presenta una polidispersidad (PD) menor la cual fue obtenida por GPC.

### 3.6 MICROSCOPIA POR TEM DE LAS MEZCLAS DE PET-SEBS-COPOLÍMERO (C-501-GMA)

Se realizaron mezclas PET-SEBS-(C-501-GMA), donde el PET es el polímero de ingeniería a modificar, el SEBS el elastómero modificador y el copolímero sintetizado

### CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

es el compatibilizante el cual tiene la función de servir como enlace entre los dos polímeros, y proporcionar una mejor distribución del SEBS en la matriz del PET.

También se realizaron mezclas utilizando compatibilizantes comerciales, para comparar los resultados del copolímero sintetizado. Las mezclas fueron en por ciento peso, PET 80%, SEBS 15% y compatibilizante 5%, se utilizó este porcentaje de compatibilizante siguiendo las recomendaciones de uso industrial.

En la figura 3.11 se presentan los resultados de la microscopia electrónica de transmisión en donde se observa la distribución del SEBS (puntos negros) en el PET (zona blanca) cuando se utiliza el compatibilizante comercial, el C-501-GMA y cuando no se utiliza ninguno.

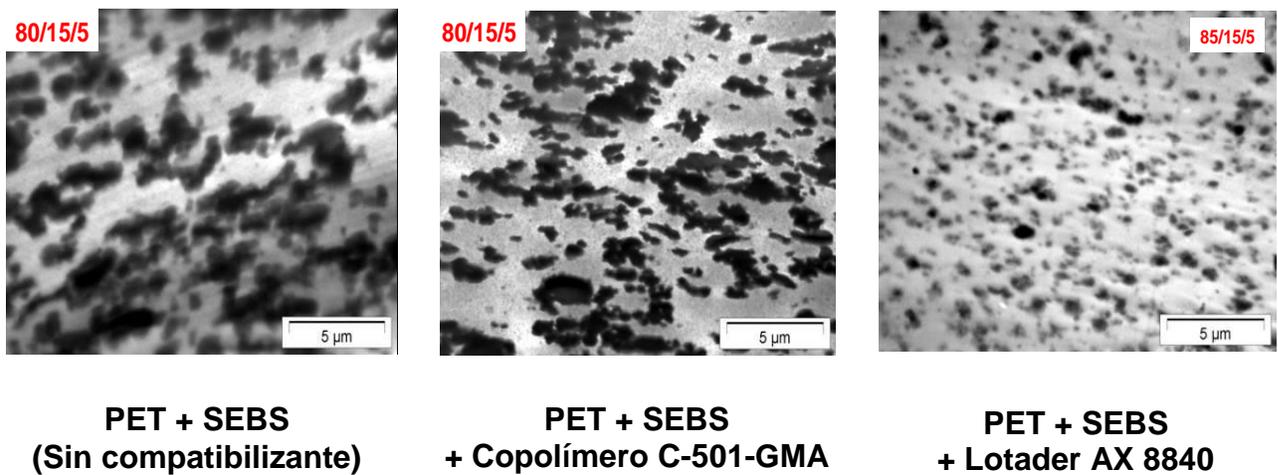


Figura 3.11.- Microscopia electrónica de transmisión de las mezclas PET-SEBS-Compatibilizante

Se puede observar como el compatibilizante C-501-GMA favorece la dispersión del SEBS en la matriz del PET en comparación de la microscopia de la mezcla sin compatibilizante, esta dispersión del elastómero ayudará a una mejor modificación del PET, con lo que podemos afirmar que el copolímero sintetizado cumple con una de

las expectativas del proyecto, sin embargo en la microscopia del compatibilizante comercial se ve una mayor dispersión.

### 3.7 PRUEBA DE RESISTENCIA AL IMPACTO

Se le realizaron pruebas de impacto Izod ranurado a las mezclas antes mencionadas y al PET puro con el fin de observar si realmente los compatibilizantes mejoran las propiedades mecánicas del polímero de ingeniería. En la figura 3.12 se observa una gráfica de barras de los resultados resistencia al impacto del PET puro y de las mezclas con los compatibilizantes.

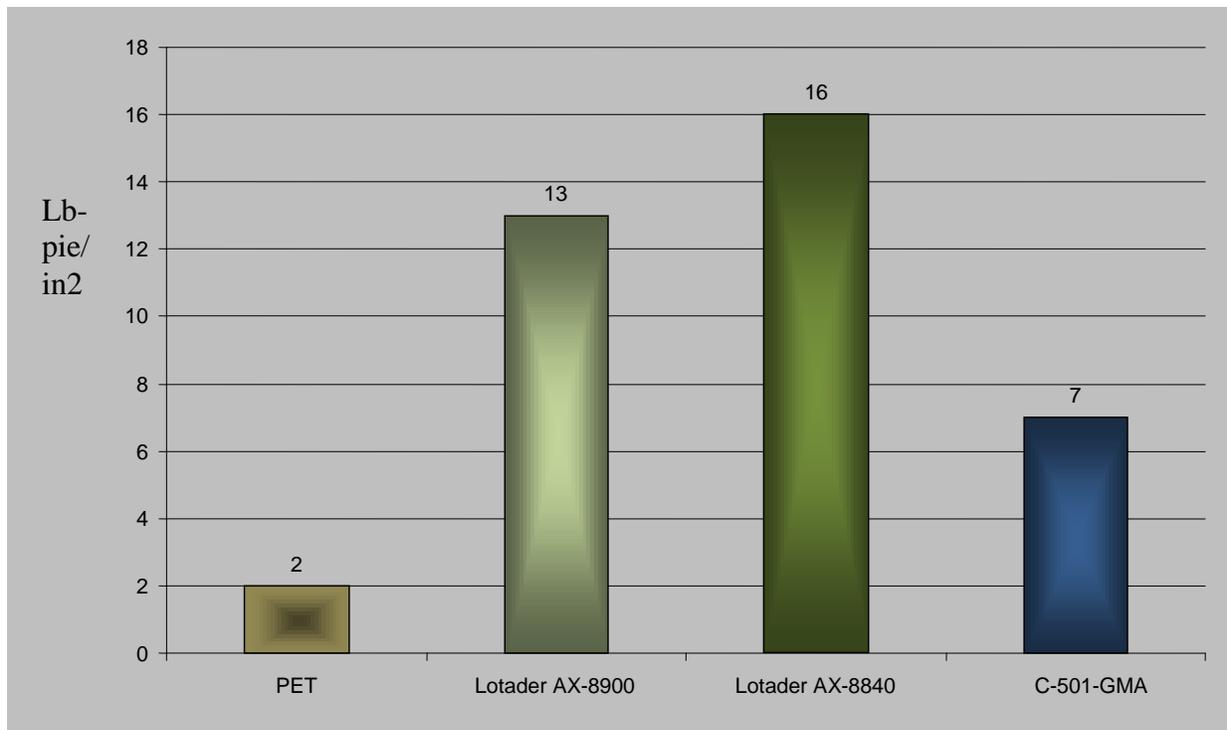


Figura 3.12.- Comparación de resultados de la prueba de resistencia al impacto (la fuerza tiene unidades de lb-pie/in<sup>2</sup>).

Se observa claramente que la resistencia al impacto del PET con el compatibilizante C-501-GMA es superior aproximadamente en un 250% sobre la resistencia que presenta el PET puro, esto gracias a que el copolímero C-501-GMA mejora la polidispersidad del elastómero SEBS en la matriz del PET ayudando a una mezcla más homogénea, con lo que se afirma que el copolímero injertado sintetizado en este

trabajo de investigación si aumenta la resistencia al impacto en un buen porcentaje, pero los compatibilizantes comerciales siguen mostrando resultados superiores al presentado por el C-501-GMA. En relación a lo reportado por Chapeau y Huneault se observa un semejante comportamiento de la modificación del PET para todas las mezclas PET-modificador aquí reportadas.

### 3.8 MODULO MECÁNICO (PROCESAMIENTO)

En la figura 3.13 se presentan los resultados de una de las pruebas más importante en la industria por que el procesamiento encierra muchos gastos a las empresas ya que el procesamiento está relacionado con la energía y entre mas difícil sea el procesamiento más energía se utiliza y por los consiguiente más dinero se gasta tanto en la energía como en el mantenimiento del equipo, por esta razón es importante que los compatibilizantes faciliten el procesamiento de los materiales.

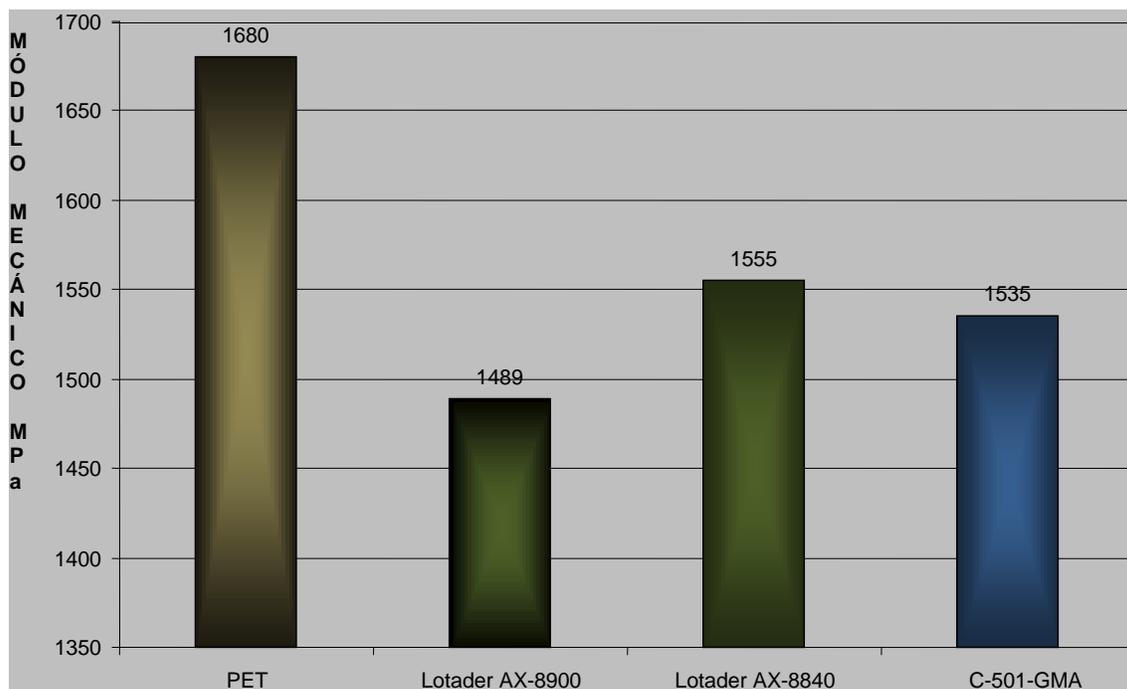


Figura 3.13.-Comparación de los resultados de procesamiento de las mezclas de PET-SEBS-Compatibilizante

## CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta gráfica se observa como la mezcla PET-SEBS-C-501-GMA reduce el modulo mecánico necesario para el procesamiento en un 9% aproximadamente, de 1680MPa que utiliza el PET puro hasta 1535MPa, esta disminución se debe a que al mezclarse el PET con el C-501-GMA el PET pierde cristalinidad por lo tanto necesita menos energía para ser procesado. En comparación con los compatibilizantes comerciales el C-501-GMA presenta resultados semejantes, con lo que podemos asegurar que el C-501-GMA cumple con las expectativas de este proyecto.

### **3.9 POSIBLES APLICACIONES**

Modificación de polímeros de ingeniería que encuentran aplicación en:

- ✓ Piezas para computadoras y aleaciones para periféricos de computadoras.
- ✓ Moldeo piezas con color para industria Automotriz, Accesorios Deportivos.
- ✓ Accesorios internos para autos, tableros.
- ✓ Equipo de Jardinería, protecciones que requieren resistencia al intemperismo.