

24  
2oj-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

" Z A R A G O Z A "

OBTENCION DE UN COPOLIMERO DE POLIESTIRENO FUN-  
CIONAL MAS ANILINA VIA EXTRUSION REACTIVA.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A

MA. GABRIELA TOVAR HERNANDEZ

MEXICO, D. F.

1992.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION .....	1
OBJETIVOS .....	2
CAPITULO 1 GENERALIDADES.....	3
1.1 Polímeros de Estireno .....	4
1.2 Propiedades del Estireno .....	5
1.3 Especificaciones y Análisis .....	5
1.4 Polimerización .....	5
1.4.1 Polimerización Vía Radicales Libres .....	10
1.4.2 Iniciadores .....	12
1.4.3 Polimerización Iónica .....	13
1.5 Copolimerización .....	15
1.5.1 Estireno-co-Anhídrido Maléico (SAM) .....	16
1.6 Solubilidad .....	18
CAPITULO 2 EXTRUSION REACTIVA .....	19
2.1 Extrusión Reactiva .....	20
2.2 Tipos de Reacciones Vía REX .....	23
2.3 Partes Integrales de un Extrusor .....	23
2.4 Diferencias entre los Extrusores de Simple y Doble Tornillo.....	26
2.5 Zonas de Operación de un Extrusor .....	27
2.5.1 Zona de Transporte de Sólido (Zona 1).....	27
2.5.2 Zona de Fundición (Zona 2) .....	27
2.5.3 Zona de Bombeo (Zona 3) .....	28
CAPITULO 3 DEGRADACION EN LOS POLIMEROS .....	29
3.1 Degradación de los Polímeros .....	30
3.2 Tipos de Degradación .....	30
3.2.1 Degradación Térmica .....	30

3.2.2 Degradación Mecánica .....	31
3.2.2.1 Tiempo de Inducción .....	32
3.2.3 Degradación Química .....	33
3.3 Degradación en la Extrusión .....	35
3.3.1 Determinación del Tiempo de Residencia .....	36
3.3.2 Distribución de la Temperatura .....	37
<b>CAPITULO 4 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>38</b>
4.1 Parte Experimental .....	39
4.2 Desarrollo Experimental .....	44
4.2.1 Formulación .....	44
4.2.2 Procesamiento .....	44
A. Mezclado .....	44
B. Extrusión .....	47
4.2.3 Caracterización .....	48
<b>CAPITULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>50</b>
5.1 Resultados y Discusiones .....	51
A. Mezcla de PS-co-MA/Anilina .....	51
B. Mezcla de PS-co-MA/Anilina/Hule .....	58
C. Mezcla de PS-co-MA/PS/Anilina/Hule .....	58
D. Mezcla de PS-co-MA/Anilina/Hule líquido .....	74
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>78</b>
<b>APENDICE A .....</b>	<b>79</b>
<b>APENDICE B .....</b>	<b>84</b>
<b>APENDICE C .....</b>	<b>92</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>102</b>

## INTRODUCCION

En la industria de los polímeros los cambios son tan rápidos y gracias a los adelantos tecnológicos en los medios de comunicación, hacen posible obtener toda la información generada día con día en el procesamiento, síntesis y caracterización de ellos.

El proceso de extrusión quizá sea uno de los procesos más utilizados en la transformación de los polímeros.

La extrusión se puede definir como el proceso en el cual, el material es forzado a fluir de una manera continua a través de un dado, dando la forma final al producto.

Sin duda, uno de los equipos para llevar a cabo tal objetivo es el extrusor, donde se obtiene una gran gama de productos tales como man- gueras, tubos, películas, laminados, etc.

Una nueva aplicación del proceso de extrusión es utilizarlo como reactor, donde se efectúa la modificación de los polímeros originada por sus cambios químicos que repercuten en la estabilidad térmica, adhesividad y propiedades ópticas, degradabilidad, etc. A esta operación se le conoce como Proceso de Extrusión Reactiva (REX).

El determinar si hay reacción en la mezcla PS-co-MA/Anilina, implica conocer propiedades físicas y químicas de cada uno de los componentes participantes; técnicas de caracterización que para este caso es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Mecánico-Dinámico (DMA), Espectroscopia Infrarroja (IR) y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno ( $RMN-^1H$ ) y el mismo procesamiento.

## OBJETIVOS

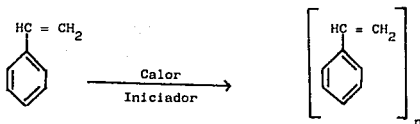
- Determinar si hay reacción entre el poliestireno copolímero anhídrido maléico más anilina vía Extrusión Reactiva (REX).
- Determinar las condiciones de operación bajo las cuales existe reacción, tanto en un extrusor de simple tornillo como en una mezcladora con rotores de alto cortante.

## **CAPITULO 1**

### **GENERALIDADES**

## 1.1 POLIMEROS DE ESTIRENO

Un gigantesco negocio se ha creado alrededor del poliestireno, poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero estireno-acrilonitrilo-butadieno (ABS) y copolímero estireno-anhídrido maléico (SAM); originados por la simple polimerización de adición del estireno:



El descubrimiento del monómero es acreditado a Newman (1) en 1786 y la primera polimerización a E.Simon (2) en 1839.

El primer proceso industrial para la producción del monómero de estireno fue por Naugatuck Chemical Company de los Estados Unidos en 1925. Al mismo tiempo que la I. G Farbeindustries de Alemania.

El estireno al copolimerizarse con otra variedad de monómeros, da como resultado nuevos productos que tienen propiedades muy especiales tales como: al copolimerizarse con el acrilonitrilo, el producto es resistente a la acción de los disolventes; con anhídrido maléico es resistente al calor.

Los polímeros de estireno son no-polares, químicamente inertes, resistentes al agua y de fácil fabricación; por lo que se utilizan para la fabricación de equipos electrónicos, médicos, embalaje de alimentos, ópticos y en accesorios para automóvil (3,8).



## 1.2 PROPIEDADES DEL ESTIRENO

El estireno es muy reactivo, fácilmente homopolimerizado y copolimerizado. Los iniciadores de la polimerización pueden ser ácidos fuertes y peróxidos. También reacciona con el cloro y otros halógenos.

Las Tablas 1.1 (p.6) y 1.2 (p.8) enlistan las propiedades físicas del monómero de estireno.

## 1.3 ESPECIFICACIONES Y ANALISIS

Las especificaciones y métodos de análisis para el estireno han cambiado a través de los años.

Para su manufactura se usan las normas del ASTM D 2827-82, en la cual la pureza mínima es de 99.6%. Aunque, muchos fabricantes logran hoy en día una pureza entre 99.7 y 99.9%.

La cromatografía de gases, es el método más eficiente para determinar las impurezas. Las principales son el etilbenceno,  $\alpha$ -metilestireno, isopropilbenceno, n-propilbenceno y en menos cantidad se encuentra el fenilacetileno, etiltolueno, viniltolueno y los xilenos.

En la Tabla 1.3 (p.9) se señalan las especificaciones y el tipo de análisis para el monómero de estireno.

## 1.4 POLIMERIZACION

El estireno se puede polimerizar vía radicales libres. Estos monómeros siguen un mecanismo de propagación que puede ser aniónico, catiónico y de coordinación.

**Tabla 1.1 Propiedades Físicas del Monómero de Estireno\***

Propiedades	Valor
Peso molecular	104.153
Punto de ebullición, (°C)	145.150
Punto de congelación, (°C)	-30.60
Densidad crítica Dc, (g/ml)	0.297
Presión crítica Pc, (MPa) <sup>a</sup>	3.83
Temperatura crítica Tc, (°C)	362.10
Volumen crítico Vc, (ml/g)	3.37
Límites de flamabilidad, %vol. en el aire	1.1 - 6.1
Punto Flash, (°C)	31.10
Autoignición, (°C)	490.00
Calor de combustión <sup>b</sup> ΔHc, (kJ/g <sup>c</sup> )	-40.93
Calor de formación ΔH <sub>f</sub> , (kJ/g <sup>c</sup> ) a 25°C	
gas	1.415
líquido	0.9928
Calor de fusión ΔH, (kJ/g <sup>c</sup> )	-0.1056
Calor de polimerización ΔH <sub>p</sub> , (kJ/g <sup>c</sup> ) a 25°C	-0.6702
Calor de vaporización ΔH <sub>v</sub> , (kJ/g <sup>c</sup> )	
25°C	0.4217
145°C	0.3657
Coefficiente de expansión por °C	
20°C	3.783x10 <sup>-4</sup>
30°C	9.879x10 <sup>-4</sup>
40°C	9.978x10 <sup>-4</sup>
Solubilidad, ppm por peso del oxígeno en el estireno	
estireno en agua, 25°C	320.00
agua en estireno, 25°C	650.00
Presión de vapor, ecuación de Antoine <sup>d</sup>	Log P=(6.08201-1445.58/ (209.49+T(°C))) <sup>e</sup>
Índice de refracción, n <sub>D</sub> <sup>f</sup>	
15°C	1.54969

**Tabla 1.1** Continuación

Propiedades	Valor
20°C	1.54682
25°C	1.54395
30°C	1.54108
Calor específico (líquido), (J/g°K) <sup>g</sup>	
0°C	1.6367
20°C	1.6907
40°C	1.7489
60°C	1.8121
80°C	1.8779

\* Réf (3).

a Para convertir de MPa a psf, multiplicar por 145.

b A presión constante y 25°C. Todos los reactivos y productos son gases.

c Para convertir de kJ/g a Btu/lb, multiplicar por 430.4.

d  $\text{Log PmmHg} = (6.95711 - 1445.58 / (209.43 + T(^{\circ}\text{C})))$

e Para convertir de kPa a psf, multiplicar por 0.14503.

f  $n_D = 1.55830 - 0.000574T(^{\circ}\text{C})$ .

g Para convertir de J/(g°K) a Btu/(lb°F), multiplicar por 0.2389.

**Tabla 1.2 Variación de las Propiedades del Estireno Respecto a la Temperatura\***

Temperatura °C	Densidad g/ml	Viscosidad <sup>a</sup> mPas=cP	Tensión Superficial mN/m=dina/cm
0	0.9223	1.039	34.5
10	0.9137		
15	0.9094		
20	0.9050	0.762	32.3
25	0.9007	0.705	31.7
30	0.8964	0.660	31.2
35	0.8920		
40	0.8877	0.588	30.0
60	0.8702	0.469	27.8
80	0.8528	0.385	25.6
100	0.8355	0.324	23.5
120		0.279	21.5
140		0.243	19.4

\*Réf (3).

a Ln viscosidad (mPas) =  $-4.2488 + 1170.8/K$

**Tabla 1.3 Especificaciones ASTM y Análisis Típicos del Estireno\***

	ASTM D2827-82	Análisis Típico	Método ASTM	Tipo
Pureza, %	99.6	99.8	D 3799	Punto de congela ción
Color, Pt-Co	10 máx.	7.0	D 1209	Comparación vi- sual
Aldehídos, ppm	200 máx.	30.0	D 2119	Titrición
Peróxidos, ppm	100 máx.	5.0	D 2340	Titrición
Sulfuro, ppm	30 máx.	0.0	D 2747	Combustión
Polímero, ppm	10 máx.	0.0	D 2121	Turbidimétrico
Inhibidor, ppm	10 - 20	12.0	D 2120 <sup>a</sup>	Colorimétrico
Impurezas			D 3962	Cromatografía de gases

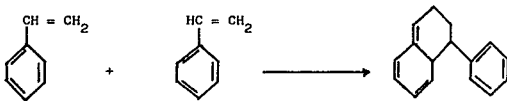
\* Réf (3).

a Un método alternativo es ASTM D 4590-86, que fue publicado en Marzo de 1987.

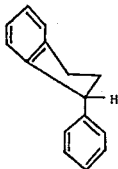
### 1.4.1 Polimerización Vía Radicales Libres

El monómero de estireno puede generar radicales libres durante su calentamiento con altas conversiones y elevado peso molecular preparado con iniciadores.

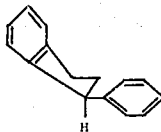
La reacción Diels-Alder que es entre dos moléculas de monómero, provistas de radicales libres para la reacción de polimerización (4,5):



Esta dimerización produce dos estereoisómeros de 1-feniltetralin que son el 1-feniltetralin axial y el 1-feniltetralin ecuatorial:

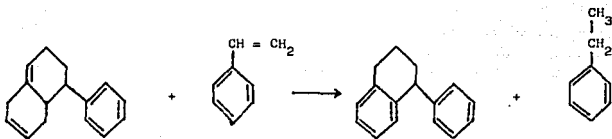


1-feniltetralin  
axial

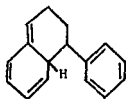


1-feniltetralin  
ecuatorial

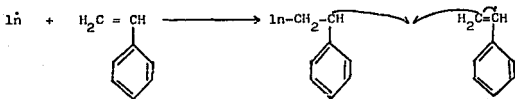
Sólo el isómero axial reacciona con otro monómero de estireno, produciendo dos monorradicales que son los responsables de la iniciación térmica de la propagación de la cadena:

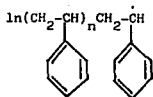


Esta reacción es posible por la conformación del isómero axial y la labilidad del hidrógeno terciario presente en el 1-feniltetralin:



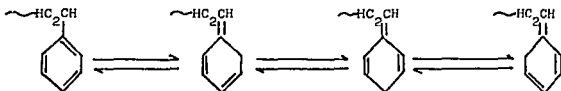
En el mecanismo de propagación para el crecimiento de la cadena predomina la adición cabeza-cola:





La adición ocurre de esa forma porque, la estabilidad es mayor con el radical benzílico que con el radical metil.

El radical benzílico es estabilizado por la posible resonancia de las estructuras con el anillo del fenil.



#### 1.4.2 Iniciadores

El peso molecular, la distribución del peso molecular y la conversión dan como resultado temperaturas que pueden ser manipuladas al usar iniciadores.

La adición de iniciadores de radicales libres en varias etapas de la reacción, se aprovechan para producir una distribución de pesos moleculares bimodales, incrementándose la conversión y reduciendo la polimerización en emulsión.

Los sistemas de suspensión y de emulsión invariablemente necesitan iniciadores.



Comercialmente, los iniciadores más importantes para el estireno han sido los de tipo peróxidos y los compuestos azo (3).

La Tabla 1.4 (p.14) enlista a los iniciadores de radicales libres más comerciales.

Estos iniciadores difieren en la temperatura a la cual ocurre la descomposición del radical. El tiempo de vida media del iniciador se determina en un intervalo de temperatura crítico.

### 1.4.3 Polimerización Iónica

El grupo fenilo del monómero de estireno, es el único capaz de ser el donador o aceptor de electrones:



Este efecto electrónico, crece hasta el final de la cadena del polímero que puede ser un carbocatión o carbo-anión.

**Tabla 1.4 Iniciadores de Radicales Libres para el Poliestireno\***

Iniciador	$t_{1/2}^a$ , °C	$t_{1/2}^b$ , °C
2,2'-azobis(isobutironitrilo)	82	64
2,2'-azobis(2,4-dimetilvaler_ nitrilo)	68	52
1,1'-azobis(ciclohexanocarbo- nitrilo)	105	88
Peróxido de benzoilo	91	71
Peróxido de dilauroilo	80	62
Peracetato de t-butilo	120	102
Perbenzoato de t-butilo	125	105

\* Réf (3).

a Temperatura a la cual  $t_{1/2} = 1$  h.

b Temperatura a la cual  $t_{1/2} = 10$  h.

## 1.5 COPOLIMERIZACION

Una gran variedad de copolímeros se pueden preparar a partir del monómero de estireno. En la Tabla 1.5 (p.15) se enuncian algunas relaciones de reactividad para comonómeros típicos de estireno.

La relación de reactividad se define como la composición del copolímero que es instantáneamente producida de la mezcla del monómero.

**Tabla 1.5 Relaciones de Reactividad de Comonómeros de Estireno\***

Monómero	$r_1$	$r_2$	Temperatura, °C
Acrilonitrilo	0.4	0.04	60
Butadieno	0.5	1.40	50
Anhídrido maléico	0.014	0.0	80
Metacrilato de metilo	0.52	0.46	60
m-divinil benceno	0.65	0.60	60

\* Réf (3).

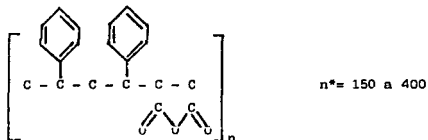
### 1.5.1 Estireno-co-Anhídrido Maléico (SAM)

La copolimerización del estireno con el anhídrido maléico es un ejemplo clásico completamente alternativo de la copolimerización; lo que es posible a la compleja transferencia de la carga (CTC).

Cuando ocurre la iniciación del radical libre, la copolimerización es gobernada por un electrón ganado por el estireno y el anhídrido maléico deficiente de electrones (6).

La velocidad de copolimerización, es más grande que la velocidad de homopolimerización; consecuentemente la homopolimerización del anhídrido maléico no ocurre realmente.

La copolimerización es exotérmica y controlada por la concentración del iniciador, la temperatura de la reacción y del disolvente escogido (7).



En la Tabla 1.6 (p.17) se enlistan las propiedades del copolímero estireno-anhídrido maléico comercial.

n\* Réf. (8)

**Tabla 1.6 Propiedades del Copolímero Estireno-Anhídrido Maléico (SAM) Comercial**

Propiedades	Método ASTM	SAM <sup>a</sup>	Hule Modificado <sup>b</sup>
Propiedades de la resina			
Gravedad específica, 23/23°C	D792	1.08	1.06
Propiedades mecánicas <sup>c</sup>			
Esfuerzo de tensión, MPa <sup>d</sup>	D638	48.30	32.40
Esfuerzo de flexión, MPa	D790	115.80	68.90
Módulo de flexión, MPa	D790	3612.00	2516.00
Impacto Izod, J/m <sup>e</sup>	D256	11.00	143.90
Absorción de agua, %	D570	0.10	0.19
Propiedades térmicas			
Temperatura de deflexión bajo carga (carga de 1.82 MPa, 3.2 mmbar), °C	D648	98.00	97.00
Coefficiente de expansión térmica lineal, cm/cm/°C	D696	6.3x10 <sup>-5</sup>	7.7x10 <sup>-5</sup>
Propiedades ópticas			
Índice de refracción, n <sub>D</sub>	D542	1.583	
Transmisión espectral (3.2 mm), %	D1003	88.00	

a Dylark 232 (Arco chemical Co.), 9% de anhídrido maléico, M<sub>w</sub> 260,000.

b Dylark 378 (Arco Chemical Co.), 10% de anhídrido maléico, 13% butadieno.

c Medición de inyección-moldeo.

d Para convertir de MPa a psi, multiplicar por 145.

e Para convertir de J/m a pie lb/pulg, dividir por 53.38.

## 1.6 SOLUBILIDAD

El poliestireno es un polímero no polar, sujeto al ataque de muchos solventes orgánicos no polares.

La solubilidad del poliestireno en solventes orgánicos es función de la diferencia en los parámetros de solubilidad del poliestireno y del solvente.

Generalmente, es soluble en solventes que tengan una diferencia entre sus parámetros menor a 1.8 MPa $\frac{1}{2}$ .

La Tabla 1.7 (p.18) enuncia las solubilidades del poliestireno y los parámetros de solubilidad de algunos solventes orgánicos.

**Tabla 1.7 Solubilidad del Poliestireno en Varios Solventes\***

Solvente	Parámetro de solubilidad, MPa $\frac{1}{2}$	Solubilidad
n-pentano	14.5	No es soluble
Eter de dimetilo	15.1	No es soluble
Metilciclohexano	16.0	Poco soluble
Ciclohexano	16.8	Soluble
Etilbenceno	18.0	Soluble
Tolueno	18.2	Soluble
Benceno	18.7	Soluble
Cloroformo	19.0	Soluble
Tetrahidrofurano	19.1	Soluble
2-etil-hexanol	19.4	No es soluble
Clorobenceno	19.5	Soluble
Acetona	20.1	Poco soluble
Dioxano	20.4	Soluble
Piridina	21.9	Soluble
n-butanol	23.4	No es soluble
n-propanol	24.4	No es soluble

\*Réf. (3)

## **CAPITULO 2**

### **EXTRUSION REACTIVA**

## 2.1 EXTRUSION REACTIVA

Tradicionalmente, la extrusión se emplea en la fusión, homogenización y bombeo del polímero a través de dados o boquillas.

Debido a la demanda de materiales poliméricos preformados, han hecho que el campo de la extrusión se amplíe. Así, los materiales poliméricos sufren modificaciones en su estructura con el objetivo de mejorar sus propiedades.

Las propiedades que tienen cambios son la estabilidad térmica del polímero, su degradabilidad, sus propiedades de adhesión, sus propiedades ópticas, etc.

Para realizar dichas modificaciones, se emplean extrusores de simple o doble tornillo; los cuales se transforman en reactores de flujo continuo cuando en ellos se lleva a cabo una reacción.

El proceso de extrusión reactiva (REX) combina dos operaciones: la formación o modificación de las macromoléculas poliméricas mediante reacciones y la obtención del producto plástico.

Al emplear el extrusor como reactor, se pueden efectuar reacciones para modificar, mezclar polímeros inmiscibles, cambiar su estructura, síntesis de nuevos polímeros, etc.

La extrusión reactiva ha permitido llevar a cabo reacciones del tipo de radicales libres, aniónicas, catiónicas, polimerizaciones, etc; que por lo general, son reacciones que se realizan en reactores tipo "batch".

El proceso REX, tiene algunas ventajas en relación con el proceso del tipo "batch", que en muchos casos se obtiene el producto ya terminado.

Las ventajas que hacen atractivo al proceso REX son:

- ° Proceso continuo
- ° Reacciones de polimerización
- ° Los iniciadores empleados son en pequeñas cantidades



Por lo que el proceso REX en unión con la fusión, favorecen a la adición de agentes reactivos en puntos estratégicos en la secuencia de la reacción. Los reactantes aparte de adicionarse a través del barril en estado sólido, también pueden estar en estado líquido o gaseoso.

Se pueden eliminar varios estados de solidificación-refusión, dando como resultado un ahorro económico y evitar la degradación del polímero.

Otro problema que se resuelve empleando el proceso REX, es el referente a la transferencia de materia y de energía.

La viscosidad de los procesos poliméricos tipo "batch" se reduce drásticamente. Esta reducción de viscosidad se encuentra en un intervalo de 50 a 1000 Pas (10). Ver figuras 2.1 (p.21) y 2.2 (p.22).

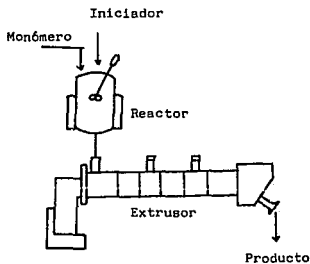


Figura 2.1 Complementación de la reacción de polimerización en el extrusor (10).

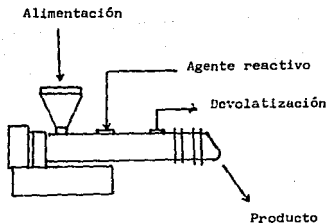


Figura 2.2 Representación esquemática del proceso de extrusión reactiva (REX). (10).

En lo referente al mezclado, éste tiene vital importancia porque la mezcla es muy viscosa, ocasionando que la composición química del polímero no sea homogénea. Por lo que se debe tener cuidado especial en el mezclado longitudinal que tiene una contribución significativa para las reacciones de radicales, y que puede afectar en la Distribución del Tiempo de Residencia (RTD); como también en el curso de la reacción y en la Distribución del Peso Molecular (MWD) del producto final (10).

## 2.2 TIPOS DE REACCIONES VIA REX

Algunos tipos de reacciones vía REX se describen a continuación:

- Polimerización vía radicales libres, aniónica, catiónica, condensación de monómeros u oligómeros de alto peso molecular.
- Control de la degradación y rompimiento de las cadenas poliméricas, por medio de iniciadores de radicales libres para controlar la Distribución del Peso Molecular y aumentar la concentración de los sitios reactivos para el injerto.
- Modificación de polímeros por injerto de monómeros o mezclas de monómeros. Por lo cual, se emplean iniciadores de radicales libres y de radiación ionizada para el injerto en las reacciones.
- Formación de intercadenas en el polímero. Este tipo de reacciones envuelven combinaciones de grupos reactivos de polímeros con injerto de copolímeros.

En la Tabla 2.1 (p.24) se muestran algunas aplicaciones de la polimerización vía REX.

## 2.3 PARTES INTEGRALES DE UN EXTRUSOR

Un extrusor, consiste básicamente de cinco partes integrales. Ver figura 2.3 (p.25).

**Tabla 2.1 Aplicaciones Típicas de la Extrusión Reactiva (REX)\***

Tipos de reacción	Reactantes	Productos
Poliadición	Poliol+diisocianato + diamina aromática	Poliuretano
Policondensación	Bis(hidroxitilbutil tereftalato)	Poli(etileno tereftalato)
Policondensación	Precondensado	Poliamida
Copolimerización vía radicales libres	Estireno+prepolímero acrilonitrilo	SAN
Injerto	Poliestireno +anhídrido maléico	Poliestireno- co-anhídrido maléico
Polimerización iónica	Caprolactama	Nylon 6
Copolimerización aniónica	1,3-dieno +compuesto de vinil aromático	Bloques de copolímeros de 1,3-dieno y vi nil aromático
Hidrólisis	Trozos de poliuretano	Poliol, amidas

\* Réf. (10)

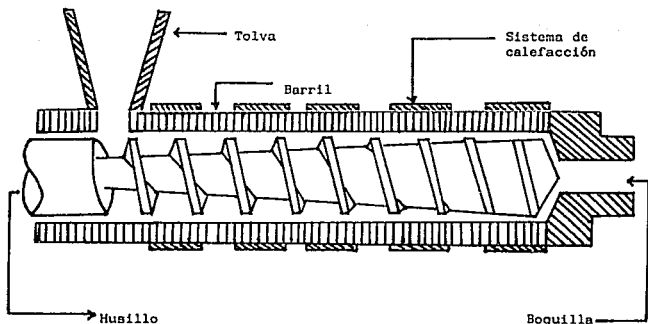


Figura 2.3 Partes integrales de un extrusor.

### Tolva

En ella se alimenta el material por procesar. Es necesario un intercambio de calor entre la tolva y el medio ambiente con el objeto de que el polímero no se aglomere a la entrada del barril.

### Barril

Es el sistema de transporte, plastificación y presurización del polímero. Acciones en las cuales toma parte el husillo. Por lo que el material de fabricación debe ser altamente resistente al desgaste y ser un buen conductor del calor.

### Husillo

El tipo de husillo a emplear, esta sujeto a las propiedades físicas del polímero por extruir y de las características requeridas del extruido.

### Sistema de Calefacción

El calentamiento del barril puede realizarse mediante resistencias eléctricas, chaquetas de vapor, baños de aceite, etc.

### Boquilla

La boquilla juega un papel importante en la forma del producto. Los perfiles pueden ser mangueras, películas, tubos, recubrimientos para cables, etc.

## 2.4 DIFERENCIAS ENTRE LOS EXTRUSORES DE SIMPLE Y DE DOBLE TORNILLO

El extrusor de simple tornillo se emplea para la transportación, fundición y descarga del fundido para la producción de películas, tuberías, etc.

Mientras que el extrusor de doble tornillo, cumple con las funciones del extrusor de simple tornillo proporcionando además una mejor homogenización, dispersión de pigmentos y aditivos, polimerización, devolatilización, etc. Por lo cual, se tiene mayor control en RTD y en la transferencia de materia.

Pero la mayor diferencia radica en su mecanismo. El extrusor de simple tornillo, depende de las fuerzas de fricción del sólido en la zona de transporte y de las fuerzas viscosas en la zona de bombeo del fundido. A diferencia del extrusor de doble tornillo, que depende fundamentalmente de la geometría del tornillo; ver Apéndice C.

## 2.5 ZONAS DE OPERACION DE UN EXTRUSOR

Un extrusor a nivel laboratorio esta compuesto por tres zonas:

Zona 1	Zona de Transporte del Sólido
Zona 2	Zona de Fundición
Zona 3	Zona de Bombeo

### 2.5.1 Zona de Transporte de Sólido ( Zona 1 )

Esta zona comprende la longitud en la cual el material se encuentra en estado sólido.

El sistema tornillo-cilindro que transporta al material polimérico sólido o fundido es muy importante porque, el polímero esta sujeto a una fuerza de arrastre por parte del cilindro y otra por parte del canal del tornillo; las cuales son opuestas entre sí.

Cuando se maneja el polímero en estado sólido, la fuerza de arrastre es la fricción de las superficies metálicas del sistema sobre el material.

### 2.5.2 Zona de Fundición ( Zona 2 )

En esta zona se compacta al material polimérico sólido y es reblandecido en las primeras vueltas del husillo, hasta alcanzar la temperatura de fusión del material apareciendo la primera gota del material fundido. Lográndose una fundición gradual del polímero y una disminución de éste en estado sólido.

### 2.5.3 Zona de Bombeo ( Zona 3 )

La zona de bombeo maneja únicamente al material polimérico fundido. Esta zona se comunica a un dado a presión y temperatura elevada, en este caso el extrusor efectúa un trabajo de plastificación y hace las veces de una bomba.

Para modelarla matemáticamente, se requiere apoyarse en las teorías de los materiales viscoelásticos (9).



### **CAPITULO 3**

### **DEGRADACION DE LOS POLIMEROS**

### 3.1 DEGRADACION DE LOS POLIMEROS

La degradación de los polímeros es frecuente que se presente durante la extrusión. Esta se manifiesta en la decoloración, la volatilidad de algunos de los componentes y una disminución en las propiedades mecánicas del polímero procesado.

Se pueden distinguir diferentes tipos de degradación, como son la térmica, la química, la mecánica y por radiación.

Los procesos de degradación son muy complejos, porque algunos son una combinación entre ellos; tal es el caso de la degradación termo-oxidativa, la degradación termo-mecánica, etc.

Situaciones semejantes se manejan en los extrusores y mezcladoras, donde se presenta más de un tipo de degradación.

### 3.2 TIPOS DE DEGRADACION

En la extrusión los tipos de degradación más importantes son:

- Degradación Térmica
- Degradación Mecánica
- Degradación Química

#### 3.2.1 Degradación Térmica

Este tipo de degradación ocurre cuando el polímero es expuesto a elevadas temperaturas en una atmósfera inerte, bajo la exclusión de otros componentes.

La resistencia a la degradación, depende de la naturaleza y de la inherente estabilidad térmica del polímero (11).

La depolarización, es un tipo de degradación térmica que se presenta en la reducción de la longitud de la cadena por la eliminación secuencial de las unidades del monómero.

Los polímeros que se degradan por este mecanismo son el polimetilmetacrilato, poliformaldehído, poliestireno, etc.

Durante la degradación del poliestireno, cerca del 40% se convierte en monómero.

Se tiene la dificultad de distinguir entre la degradación térmica y la degradación termoquímica, porque los polímeros raramente son químicamente puros. Las impurezas y aditivos, pueden reaccionar con una matriz polimérica a temperaturas suficientemente elevadas para que ocurra éste fenómeno.

### 3.2.2 Degradación Mecánica

La degradación mecánica esta referida a la incisión molecular inducida por la aplicación de esfuerzos mecánicos. Estos esfuerzos pueden ser por cizalladura, elongación o una combinación de ambos.

La degradación mecánica de los polímeros puede ocurrir en estado sólido, material fundido o en solución.

Se han desarrollado varias teorías para describir la degradación mecánica. Una de ellas es el estudio realizado por Frenkel (12) y Kauzmann-Eyring (13). Ellos proponen que las macromoléculas lineales son extensas en dirección del movimiento de cizalladura. La tensión de las moléculas se concentran inicialmente en el centro de la cadena.

Bueche (14), predijo que las madejas producen preferentemente una tensión en la sección media de las macromoléculas. Así, la incisión ocurre probablemente en más de un centenar de cadenas.

También predijo que la ruptura de las cadenas se incrementa dramáticamente con el incremento del peso molecular.

La degradación mecánica de los polímeros, siempre está combinada

con la degradación térmica y posiblemente con la degradación química, por las altas temperaturas que se manejan.

Cuando el polímero es expuesto a intensas deformaciones mecánicas, las temperaturas locales pueden elevarse por encima de la temperatura de fusión; siempre y cuando la deformación no sea uniforme, por lo que la temperatura de fusión no es reflejada en sus lecturas.

Este es el caso del extrusor, donde se tiene un incremento local muy elevado en la temperatura; el cual se puede presentar entre el filete y el barril.

Algunos trabajos han reportado que la degradación en las condiciones de procesamiento es exclusivamente térmica (16,17); mientras que otros concluyen que la degradación es enteramente mecánica (18,19).

Sin embargo, aunque muchos trabajos han deducido que la degradación es básicamente térmica, hay una necesidad de reducir la temperatura de reacción debido a la energía mecánica abastecida, con lo cual las cadenas poliméricas tienen deformaciones mecánicas. Esto corresponde al cambio en la fusión de la energía potencial para la ruptura térmica del enlace propuesta por Arisawa-Porter (15). Esto quiere decir, que si el polímero tiene un tiempo de inducción determinado bajo condiciones de reposo, el tiempo de inducción va a ser más largo si el polímero es expuesto a una deformación mecánica.

### 3.2.2.1 Tiempo de Inducción

El tiempo de inducción esencialmente indica cuanto tiempo el polímero puede ser expuesto a cierta temperatura antes de empezar a degradarse.

Si la degradación ocurre durante el proceso de extrusión, hay dos posibles soluciones. Una es la modificación del proceso, reduciendo la posibilidad de que se presente la degradación. La otra es la modificación del polímero mediante antioxidantes para llevarlo a una estabilidad térmica.

Los cambios en los procesos, son el resultado de bajar la temperatura y/o reducir el tiempo de exposición a temperaturas elevadas y posible exclusión de sustancias promotoras de la degradación.

Si el cambio en el proceso no puede solucionar el problema de la degradación, se tiene que considerar la modificación del polímero.

La estabilidad térmica (Tiempo de Inducción), en muchos polímeros puede manejarse con la adición de estabilizadores o antioxidantes. Por supuesto, que éste debe ser elegido con mucho cuidado.

En algunos casos, la estabilidad térmica del polímero o del compuesto es tan pobre que no se puede extruir sin que se presente la degradación bajo ninguna condición.

El tiempo de inducción, puede determinarse por TGA (Análisis Termogravimétrico) o en última instancia por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido).

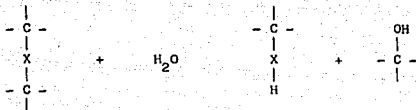
### 3.2.3 Degradación Química

La degradación química es inducida en procesos que están bajo la influencia química del contacto con otro polímero. Estos pueden ser ácidos, solventes, gases, etc. En muchos casos la conversión, sólo se observa a elevadas temperaturas debido a que la energía de activación es elevada para estos procesos.

Dos tipos de degradación química importantes son la solvólisis y la oxidación.

Las reacciones de solvólisis conciernen el rompimiento de enlaces C-X, donde X representa a átomos diferentes al carbón.

La hidrólisis, es un tipo de solvólisis importante; las reacciones ocurren básicamente de la siguiente forma:



Este tipo de degradación ocurre en poliésteres, poliéteres, poli-aminas, poliuretanos y polidialkilsiloxanos.

Los polímeros que tienden a absorber agua es más probable que sigan el camino de la hidrólisis. Así, en la extrusión es importante que los poliésteres y poliamidas estén perfectamente secos antes de procesarlos.

La degradación oxidativa, es un tipo de degradación en los polímeros muy importante.

En la extrusión, la oxidación ocurre a altas temperaturas; así la degradación se convierte en una degradación termo-oxidativa.

La degradación en los polímeros empieza con la iniciación de radicales libres. Los cuales tienen una alta afinidad para reaccionar con el oxígeno, formando radicales peróxi.

Los nuevos radicales peróxi, colindan con el hidrógeno labil, produciéndose hidroperóxidos inestables y más radicales libres que inician el mismo proceso. Esto es el resultado del proceso catalítico, i.e., uno que se propaga a sí mismo ha de empezar el proceso.

Bajo la iniciación continúa, el flujo de la reacción es acelerado resultando un incremento exponencial en la conversión con respecto al tiempo de reacción.

El proceso se va a detener cuando las especies químicas reaccionantes se terminen o cuando la propagación sea inhibida por los productos de la reacción.

La degradación oxidativa de los polímeros, generalmente se combate con la adición de agentes antioxidantes.

La acción de estos, es la intercepción de radicales o la prevención en la originación de radicales durante las diferentes fases de vida del polímero: polimerización, procesamiento, almacenamiento y fin de su uso.

Acorde con su finalidad, los antioxidantes pueden clasificarse en primarios o secundarios.

Los antioxidantes primarios o terminados de cadenas, interrumpen la reacción en cadena del tipo de radicales libres. Están formados por fenoles y aminas aromáticas. Estos compuestos obstruyen a los radicales poliméricos peróxi, a través de la donación de átomos de hidrógeno formando grupos de peróxidos poliméricos y una estabilidad relativa a las especies antioxidantes.

Estos consisten de varios fosfuros o compuestos que contienen sulfuro particularmente fosfitos y tioésteres. Los cuales reducen los hidroperóxidos para productos inertes; así se previene la proliferación de radicales alcohoxi e hidroxi.

Algunos de los factores para seleccionar a los antioxidantes son la toxicidad, volatilidad, color, olor, compatibilidad, costo, suministro y funcionamiento.

### 3.3 DEGRADACION EN LA EXTRUSION

La degradación durante el proceso de extrusión, puede ser una combinación de la degradación térmica, mecánica y química (11).

Los factores importantes para determinar la razón de la degradación son:

- Tiempo de Residencia y Distribución del Tiempo de Residencia.
- Temperatura de Melt y Distribución de las Temperaturas de Melt.
- La Razón de Deformación y Distribución de la Razón de Deformación.

- Presencia de agentes solvéticos, oxígeno o de otros agentes promotores de la degradación.
- Presencia de antioxidantes y otros estabilizadores.

Los primeros tres factores, están fuertemente influenciados por la geometría del equipo y por las condiciones de operación.

La presencia de agentes solvéticos o de oxígeno, puede influir en las condiciones de operación, e.g., el oxígeno puede ser eliminado del extrusor colocando en la alimentación de la tolva una capa de nitrógeno.

La presencia de antioxidantes y de otros estabilizadores forma parte del material seleccionado para el proceso.

### 3.3.1 Determinación del Tiempo de Residencia

La Distribución del Tiempo de Residencia (RTD) en el extrusor, provee detalladamente la información acerca del transporte del material en el equipo.

Además, es determinado directamente por los perfiles de velocidad que se manejen. Así, si los perfiles de velocidad son conocidos el RTD puede ser evaluado.

Varios trabajos reportados en la literatura, están enfocados a cálculos teóricos del RTD en extrusores de simple tornillo (20,21). Obviamente, los cálculos teóricos del RTD requieren de la información de los perfiles de velocidades.

El RTD puede ser empleado para analizar el proceso de mezclado en el extrusor.

Cuando el extrusor es usado como un reactor de flujo continuo; el RTD proporciona importante información para el diseño y el análisis del proceso.

También proporciona criterios de selección, e.g., en extrusores que usan perfiles, el RTD es pequeño y en consecuencia el tiempo de residencia es corto.



Estudios experimentales en extrusores de simple tornillo acerca del RTD, han sido reportados por Wolf-White (23), Bigg-Middleman (21), Schott-Saleh (27), Reuwendaal (24), Golba (25), Kemblowski-Sek (26). Para extrusores de doble tornillo ha sido por parte de Todd (28), Jasen y col. (29,30), Rauwendat (24), Walk (31), Nichols y col. (32).

### 3.3.2 Distribución de la Temperatura

Obviamente, el tiempo de residencia y su distribución son determinados sólo por el cambio de degradación del polímero en el extrusor.

Otros factores que juegan un papel importante, son las temperaturas de Melt y los gastos a los cuales es expuesto el polímero.

En el extrusor hay dos áreas o zonas de importancia, las cuales son el canal y el claro (localizado entre el barril y la parte superior de los filetes).

La distribución de la temperatura del polímero en el canal ha sido medida por Janssen, Nooman y Smith (33). Y para el final del tornillo por Anders, Bruner y Panhaus (34).

Las variaciones de la temperatura del canal con respecto al final del tornillo, son generalmente de 5° a 10°, y poco a poco se va cerrando el intervalo para la temperatura del barril (11).

La situación para el claro, es diferente al del canal. El esfuerzo es muy alto y las temperaturas de Melt se incrementan, llegando a ser muy altas.

Una razón importante para el estudio del claro en la degradación durante el proceso de extrusión, es el hecho de que las temperaturas del Melt se incrementen repercutiendo en los flujos del esfuerzo al que se expone al polímero.

## **CAPITULO 4**

### **PARTE EXPERIMENTAL.**

#### 4.1 PARTE EXPERIMENTAL

El poliestireno funcionalizado con anhídrido maléico (PS-co-MA) es transparente con una ligera coloración amarilla, mientras que el poliestireno (PS) es transparente. Ambos materiales se utilizaron en forma de "pellets". En cuanto al hule, éste es un sólido de color café para las mezclas R1, R2 y R3. Y en lo referente a la mezcla R4 es líquido.

Los materiales antes mencionados, fueron proporcionados por Industrias Resistol y Negromex.

La anilina es líquida e incolora, con un punto de ebullición de 172.82°C a 560 mmHg, marca Aldrich.

En la parte experimental se llevaron a cabo los siguientes puntos:

1. Se realizaron varios experimentos para encontrar la reacción entre el PS-co-MA, anilina y hule.
2. Para lograr el punto anterior, se partió del procesamiento mediante el mezclado y la extrusión de las mezclas entre los componentes antes mencionados.
3. Las mezclas realizadas, se caracterizaron mediante las técnicas de Espectroscopia Infrarroja (IR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Mecánico-Dinámico (DMA) y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN-<sup>1</sup>H).

Los equipos utilizados para cada caso son los siguientes:

##### Mezclado

Para llevar a cabo el mezclado se utilizó una mezcladora RHEOMIX modelo 254 tipo Banbury (figura 4.1, p. 40). Con una capacidad de 60g y rotores tipo Roller (alto cortante); ver Apéndice A.

Además, tiene las siguientes características:

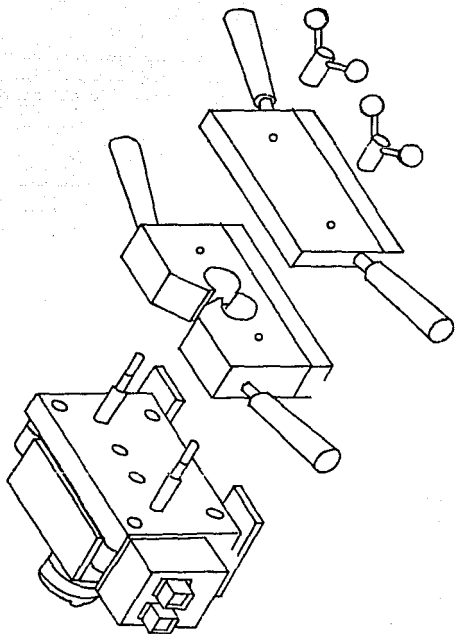


Figura 4.1 Esquema de la mezcladora RHEOMIX modelo 254 tipo Banbury.

- Se puede controlar la temperatura.
- La velocidad de los rotores es de igual manera controlada.
- Cámara hermética.
- Proporciona la temperatura de Melt del producto de mezclado.
- Gráfica de Torque vs Tiempo; ver Apéndice A.

### Extrusión

El extrusor utilizado fue un Haake Rheocord Torque Rheometer modelo 400 (figura 4.2, p.42). Que tiene las siguientes características:

- Longitud de 71 cm.
- Relación L/D de 25:1
- Diámetro del barril de 3/4"
- Potencia de 3000 watts
- Cantidad aproximada de procesamiento de 60 g/min
- Husillos de filetes constantes; ver Apéndice C.
- Compresión de 3:1

### Espectroscopia Infrarroja

Este tipo de espectroscopia es la preferida para la caracterización de los polímeros, por la disponibilidad y el costo relativamente bajo de su instrumentación básica. El espectrofotómetro utilizado fue un FTIR Perkin Elmer 1620.

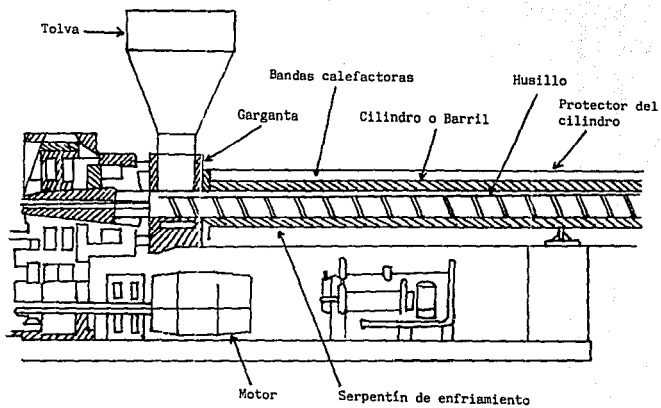


Figura 4.2 Esquema del extrusor Haake Rheometer modelo 400.

### Calorimetría Diferencial de Barrido

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), es la técnica dominante para el análisis térmico de los materiales poliméricos. La diferencia de energía de la sustancia y del material de referencia es controlada por medio de un programa para la temperatura.

Prácticamente todos los procesos físicos y químicos envuelven cambios de entalpía o de calor específico. El calorímetro utilizado fue un DSC General V4.1C DuPont 2100.

### Análisis Mecánico-Dinámico

Es un instrumento versátil que puede medir numerosas propiedades viscoelásticas. Puede evaluar materiales sobre un intervalo de  $10^6$  a  $2 \times 10^{11}$  Pa, para los módulos; y un intervalo de temperatura de  $-150^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ . La geometría de las muestras para el DMA V3.1B son rectangulares. Su intervalo de frecuencia es de  $10^{-6}$  a 10 Hz.

### Resonancia Magnética Nuclear

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) proporciona un análisis cualitativo y cuantitativo con respecto a la composición del monómero y la configuración estereoquímica promedio presente a lo largo de las cadenas poliméricas.

La técnica de RMN, proporciona información acerca del movimiento molecular, flexibilidad de la cadena y en algunos casos, la cristalinidad y la formación de redes debido al entrecruzamiento de las cadenas.

Muchos tipos de núcleos patrones pueden ser observados, pero el RMN del carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ ) y el del protón ( $^1\text{H}$ ) son los más empleados para los polímeros. El espectrómetro utilizado fue un NMR EM-390 90 MHz.

## 4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Formulación

Se tuvo la necesidad de hacer diferentes tipos de mezclas para poder determinar los efectos de cada componente involucrado en estas mezclas.

La Tabla 4.1 (p.44) muestra los componentes que involucra cada una de las mezclas; así como su identificación.

Tabla 4.1 Identificación de las Mezclas

<u>Mezcla</u>	<u>Clave</u>
PS-co-MA/Anilina	R1
PS-co-MA/Anilina/Hule	R2
PS-co-MA/PS/Anilino/Hule	R3
PS-co-MA/Anilina/Hule	R4

En la Tabla 4.2 (p.45) se enlistan las composiciones en % en peso utilizadas para cada una de las mezclas.

### 4.2.2 Procesamiento

#### A. Mezclado

En vista de que se realizaron varios tipos de mezclas, a continuación se describe la técnica del mezclado para cada una de ellas.



**Tabla 4.2 Composición de las Mezclas**

Composición % peso Mezcla	PS-co-MA	PS	Anilina	Hule
R1-A	93.0	----	7.0	----
R1-B	90.0	----	10.0	----
R2-A	81.0	----	9.0	10.0
R3-A	40.2	40.2	9.0	10.6
R3-B	60.3	20.1	8.9	10.7
R3-C	20.1	60.3	8.9	10.7
R4-AX	94.0	----	2.0	4.0*
R4-BX	94.0	----	2.0	4.0**

\* El peso molecular promedio es de 10,000.

\*\* El peso molecular promedio es de 30,000.

### Mezcla R1

1. Precalentar la mezcladora a 150°C. La temperatura es la misma para las tres zonas.
2. La velocidad de los rotores es de 10 RPM.
3. Adicionar el PS-co-MA cuando el torque se estabilice en 150°C. Tener cuidado de que el valor del torque no rebace los 5000 Nm. Si se presenta tal situación, se procede a apagar y descargar la cámara de la mezcladora.
4. Una vez que el torque nuevamente se estabilice, se adiciona la anilina. Se debe poner atención al posible desprendimiento de gases.
5. Esperar durante 5 minutos; transcurrido ese período de tiempo elevar la temperatura a 190°C en las tres zonas.
6. Continuar la operación del mezclado hasta que el torque se estabilice. Gráfica de Torque vs Tiempo.
7. Una vez que se cumpla el punto 6, se detiene la operación y se descarga la mezcladora.

### Mezcla R2

1. Hacer un mezclado por tamborileo con los tres componentes: PS-co-MA/Anilina/Hule.
2. La mezcladora se calienta a 210°C, una vez que se alcanza dicha temperatura se ponen en movimiento los rotores a una velocidad de 32 RPM.
3. Cuando el torque se estabilice, se adiciona la mezcla a la cámara.
4. La operación del mezclado se deja transcurrir hasta que el torque nuevamente se estabilice.
5. Estabilizado el torque, se dejan transcurrir 2 minutos antes de detener la operación.

### Mezcla R3

1. Se hacen dos premezclas, las cuales están formadas por el PS-co-MA/Anilina y por el PS/Hule.
2. Este punto es igual al punto 2 de la mezcla R2.
3. Se efectúa un mezclado entre las dos premezclas antes de adicionarlo a la mezcladora.
4. Se procede a realizar lo mismo que se indica del punto 3 al 5 de la mezcla R2.

### **B. Extrusión**

La mezcla R3 se eligió para la extrusión, porque ya se tenía información a cerca del comportamiento de tres componentes que conforman la mezcla. Además, se incorporó al PS con el propósito de que el producto laminar fuera menos quebradizo.

### Mezcla R3

1. Se hacen dos premezclas formadas por el PS-co-MA/Anilina y el PS/Hule; después se mezclan.
2. El perfil de temperatura para el extrusor es el siguiente:

160°C , 170°C , 200°C , 220°C

3. Una vez que se alcance dicho perfil, se pone en movimiento el husillo a una velocidad de 20 RPM.
4. La alimentación al extrusor se inicia cuando el torque se haya estabilizado en el perfil de temperatura y en la velocidad del husillo. La alimentación es lenta.
5. A la salida de la boquilla, el material se hace pasar por unos rodillos para que la lámina tenga un espesor uniforme.

#### Mezcla R4

1. Los componentes se mezclan manteniendo el siguiente orden:

- a. Hule
- b. Anilina
- c. PS-co-MA

2. El perfil de temperatura óptimo es el siguiente:

175°C , 190°C , 205°C , 210°C

3. Una vez que el torque y la temperatura de Melt se estabilicen, se pone en movimiento el husillo a una velocidad de 20 RPM.

4. La alimentación al extrusor es lenta.

#### 4.2.3 Caracterización

La caracterización de las mezclas son las siguientes:

1. Se obtiene una muestra de la mezcla procesada, la cual es pulverizada para poder realizar el análisis térmico por medio de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), bajo una atmósfera inerte ( $N_2$ ) a una velocidad de calentamiento de 10°/min.
2. Para el análisis por medio de la Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN- $^1H$ ), la muestra a estudiar es en polvo. Las corridas se hacen a temperatura ambiente, en un rango de barrido de 0 a 10 ppm durante 5 minutos; utilizando como disolvente al cloroformo o cloroformo deuterado.
3. Cuando se destapa la cámara de la mezcladora, se procura obtener una película muy delgada para realizar el IR con la posibilidad de que su concentración sea homogénea y no se tenga que utilizar disolventes. Si es necesario utilizar algún disolvente para

modificar la concentración de la muestra, éste será el cloroformo.

Para el caso del extrusor el procedimiento es el mismo.

4. En el caso del Análisis Mecánico-Dinámico (DMA), las muestras se obtienen del producto laminado. Las medidas de las muestras son de 7.8 x 1.4 x 0.1 cm, el intervalo de temperatura es el valor de la  $T_g \pm 20^\circ\text{C}$ , isotérmico con frecuencias múltiples.

## **CAPITULO 5**

### **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

## 5.1 RESULTADOS Y DISCUSIONES

### A. Mezcla de PS-co-MA/Anilina

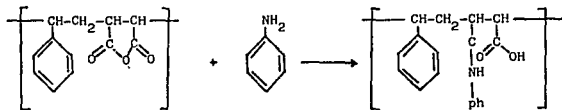
El tiempo total promedio del mezclado en el RHEOMIX es de 26 min. Cabe mencionar que los valores del torque se incrementan al aumentar la concentración de anilina en la mezcla; ver figuras 5.1 (p.52) y 5.2 (p.53).

El producto de éstas mezclas es un material duro, quebradizo y opaco. Además, presenta un exceso de burbujas originadas por la humedad absorbida por parte del PS-co-MA del medio ambiente; la evaporación del exceso de anilina presente en cada una de las mezclas. Y por otra parte, son productos de la degradación termo-oxidativa que sufre la mezcla en el RHEOMIX.

Los valores de la temperatura de transición vitrea ( $T_g$ ), disminuyen al aumentar la concentración de anilina en la mezcla. Así, se tiene que para la mezcla R1-A (7% de anilina) su  $T_g$  es de  $159^\circ\text{C}$ , mientras que para la mezcla R1-B (10% de anilina) es de  $156^\circ\text{C}$ , figura 5.3 (p.54) y 5.4 (p.55).

En el espectro de IR para la mezcla R1-A (fig.5.5, p.56), se observan la aparición de bandas de absorción en  $1530\text{ cm}^{-1}$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1380\text{ cm}^{-1}$  y la modificación de algunas bandas presentes en el IR del PS-co-MA (fig.5.8, p.60).

Para tener la seguridad de que hubo reacción, se realizó un RMN- $^1\text{H}$  (fig.5.6, p.57) de dicha mezcla observandose cambios sustanciales con respecto al RMN- $^1\text{H}$  del PS-co-MA (fig.5.9, p.61) y al interpretario, se llegó a que en la mezcla la concentración de anilina es de 3.75%.



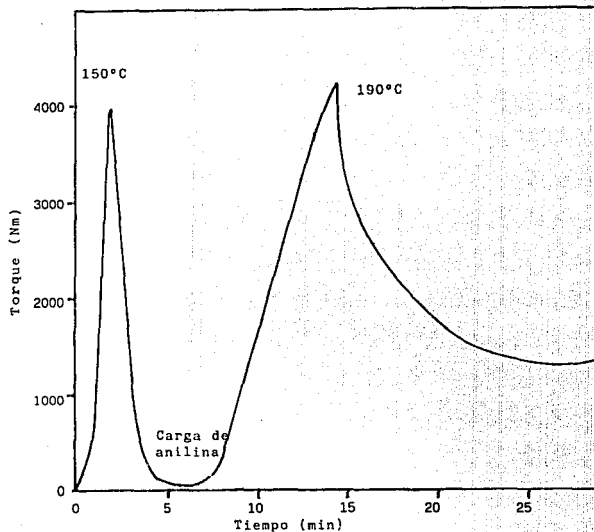


Figura 5.1 Gráfica de Torque vs Tiempo para la mezcla RI-A.



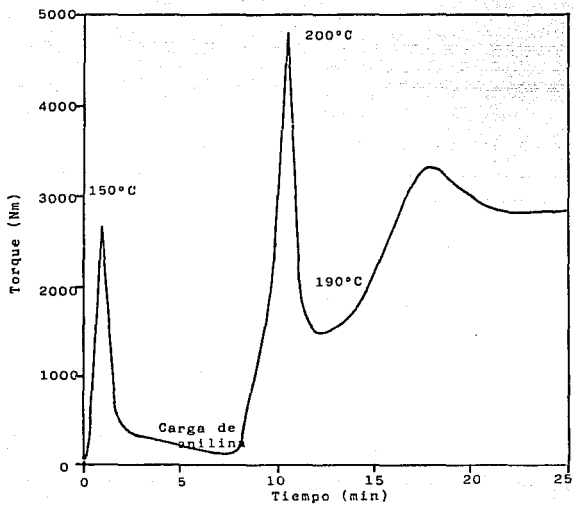


Figura 5.2 Gráfica de Torque vs Tiempo para la mezcla R1-B.

D S C

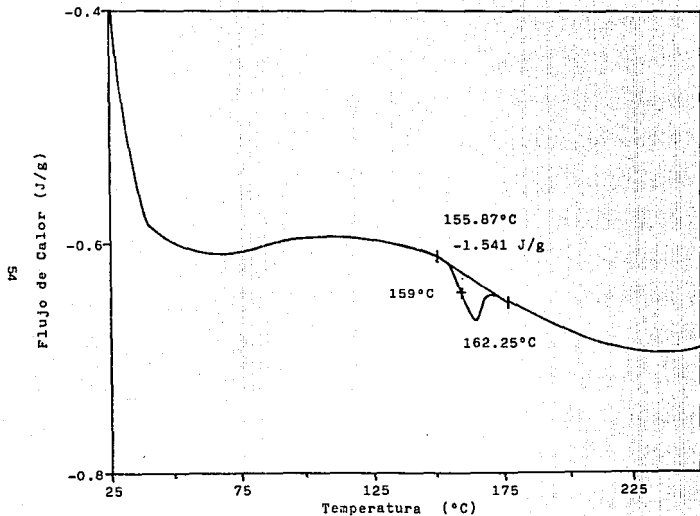


Figura 5.3 Termograma de la mezcla R1-A en atmósfera de  $N_2$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ .

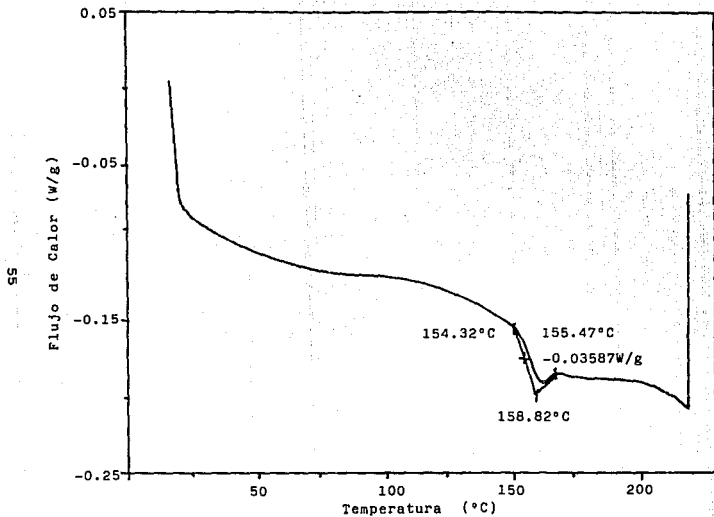


Figura 5.4 Termograma de la mezcla R1-B en atmósfera de N y una velocidad de calentamiento de 10°/min.

I R

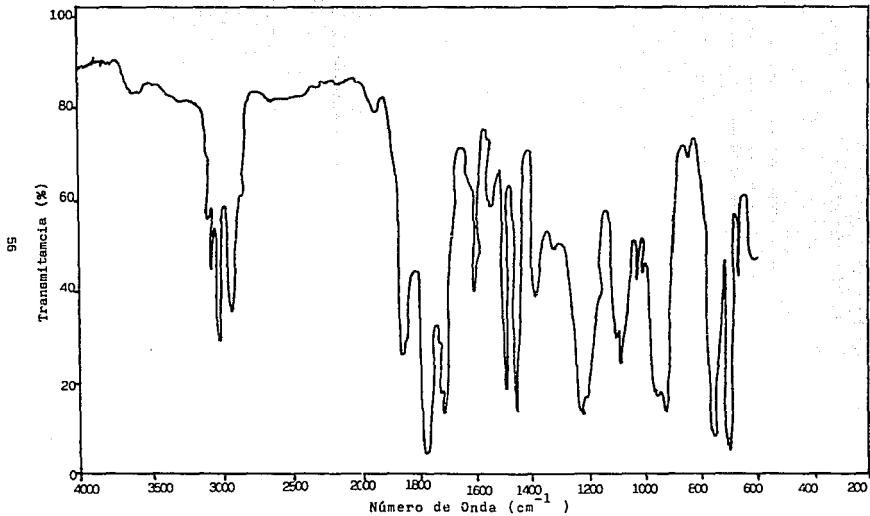


Figura 5.5 Espectro de Infrarrojo de la mezcla R1-A.

RMN -  $^1\text{H}$

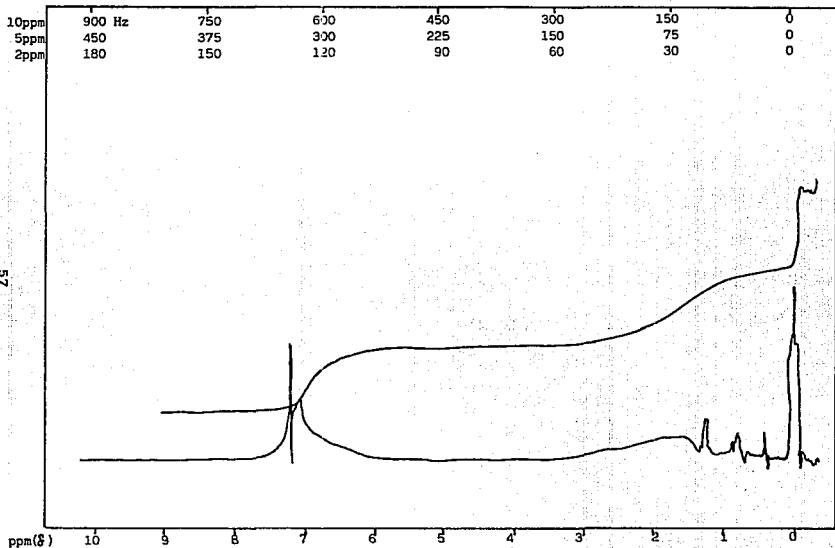


Figura 5.6 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  disuelto en  $\text{CDCl}_2$  de la mezcla R1-A.

Al caracterizar al PS-co-MA, el valor de su Tg es de 154°C (fig.5.7, p.59). En su espectro de IR (fig.5.8, p.60), se observan las bandas características correspondientes al estireno en 1720  $\text{cm}^{-1}$  y 1220  $\text{cm}^{-1}$ . Y para el anhídrido maléico en 1860  $\text{cm}^{-1}$ , 1780  $\text{cm}^{-1}$  y 1730  $\text{cm}^{-1}$ . La composición de este material es del 48% de poliestireno y 52% de anhídrido maléico. Estos valores se obtuvieron al integrar las áreas bajo las curvas del RMN- $^1\text{H}$  (fig.5.9, p.61).

#### B. Mezcla de PS-co-MA/Anilina/Hule

El emplear hule es con el propósito de ayudar al flujo de la mezcla, hacer al producto resistente a los rayos ultravioleta (35) y al impacto. En comparación con el tipo de mezcla anterior, el producto es mucho más opaco pero sigue siendo duro y quebradizo.

La Tg del hule es de 176°C (fig.5.10, p.62). Sin embargo, en el termograma de la mezcla R2-A (fig.5.11, p.63) proporciona una Tm de 158°C; este valor se encuentra entre los valores de las Tg's tanto del PS-co-MA como del hule.

La operación de mezclado tuvo una duración de 10 min. Tiempo suficiente para que la mezcla sea homogénea y evitar su degradación. Los valores del torque se encuentran dentro de un intervalo óptimo de operación (fig.5.12, p.64).

#### C. Mezcla PS-co-MA/PS/Anilina/Hule

Los intervalos de los valores del torque para este tipo de mezclas son:

Relación entre (PS-co-MA:PS)	Intervalo del Torque (Nm)	Figura (No. y p.)
1 : 1	190 - 450	5.13 , 65
1 : 3	190 - 290	5.14 , 66
3 : 1	250 - 670	5.15 , 67

D S C

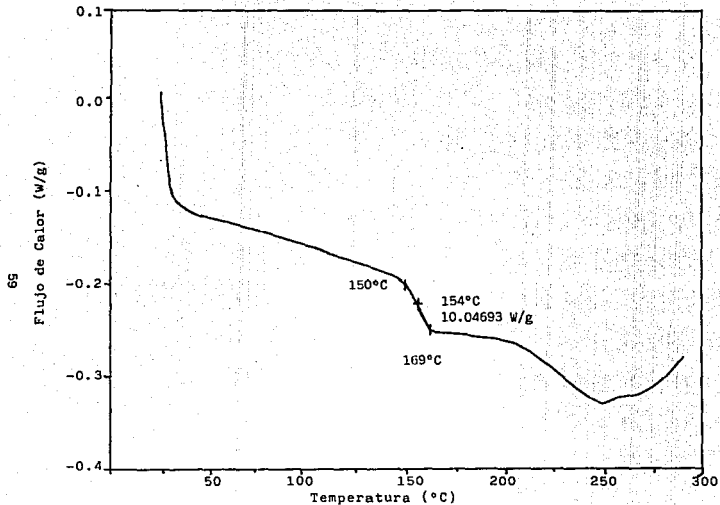


Figura 5.7 Termograma del PS-co-MA en atm-osfera de  $N_2$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ .

I R

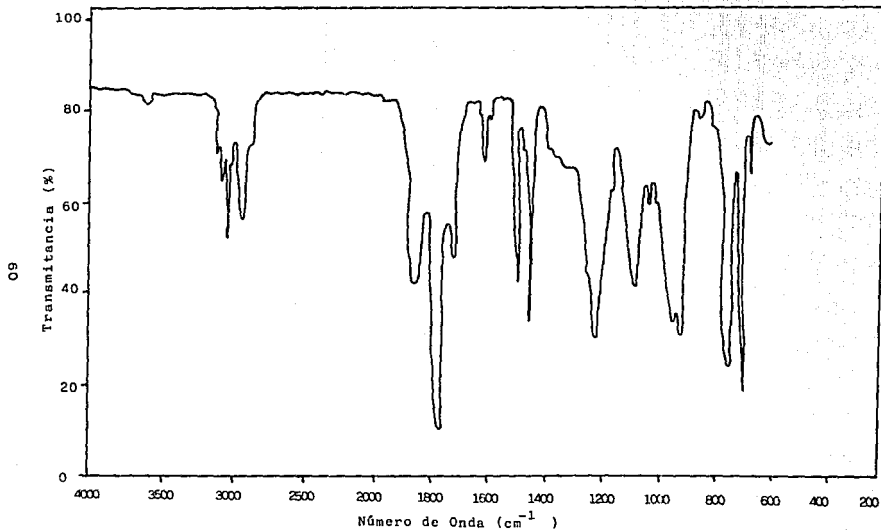


Figura 5.8 Espectro de Infrarrojo del PS-co-MA.



R M N - <sup>1</sup> H

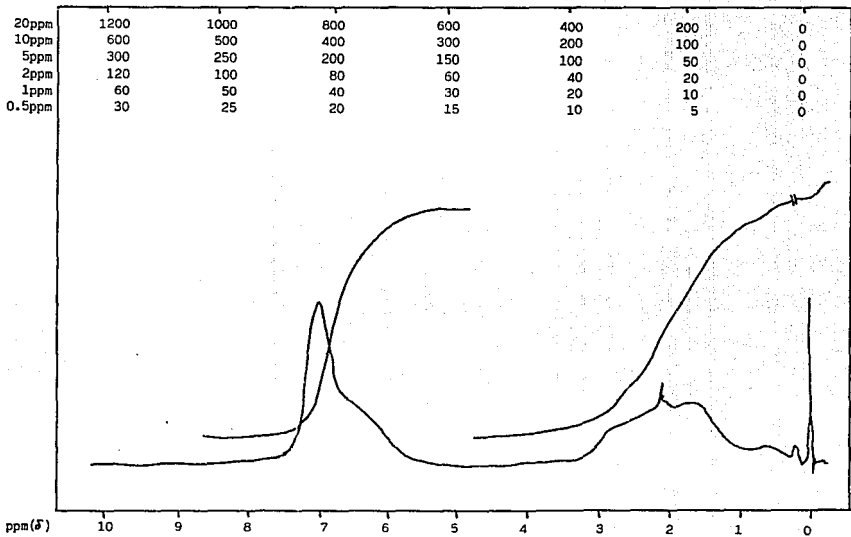


Figura 5.9 Espectro RMN-<sup>1</sup>H disuelto en CDCl<sub>3</sub> del PS-co-MA.

D S C

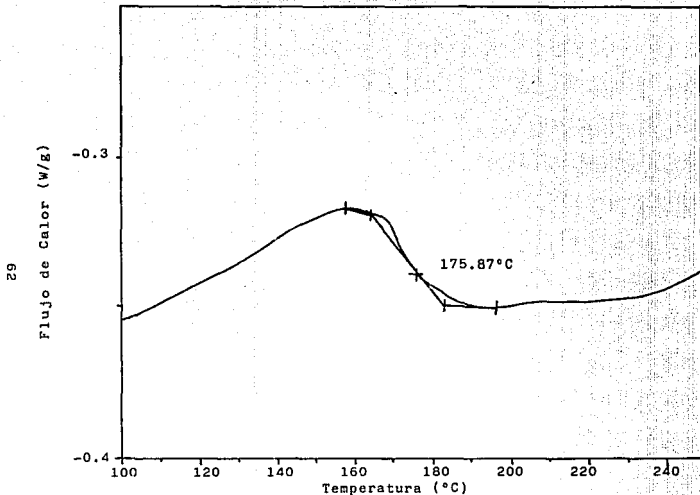


Figura 5.10 Termograma del hule sólido en atmósfera de  $N_2$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ .

D S C

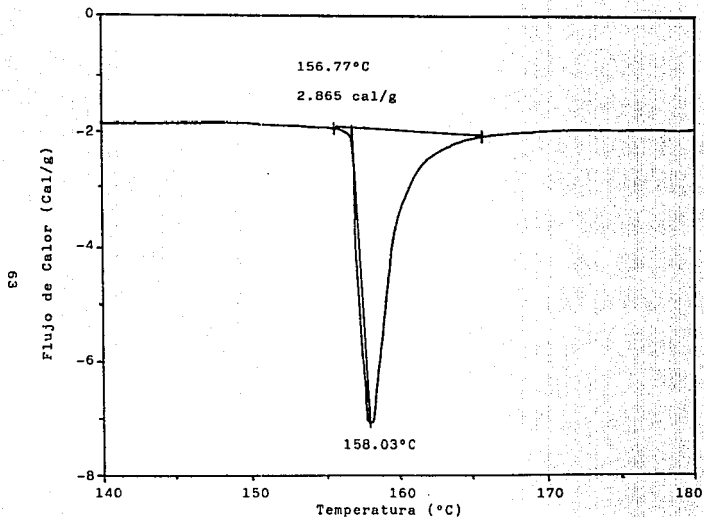


Figura 5.11 Termograma de la mezcla R2-A en atmósfera de  $N_2$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ .

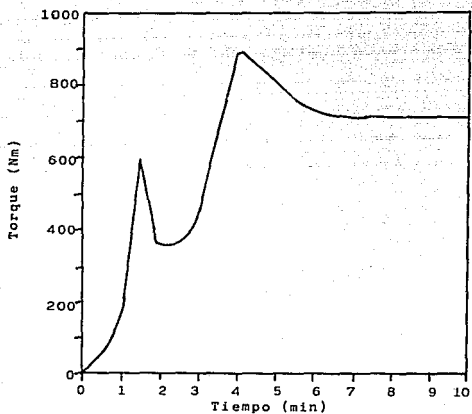


Figura 5.12 Gráfica de Torque vs Tiempo de la mezcla R2-A.

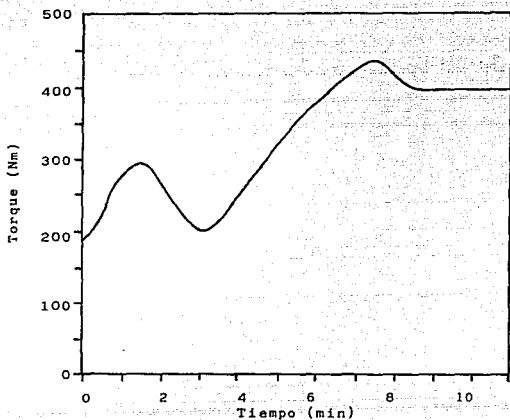


Figura 5.13 Gráfica de Torque vs Tiempo de la mezcla R3-A.

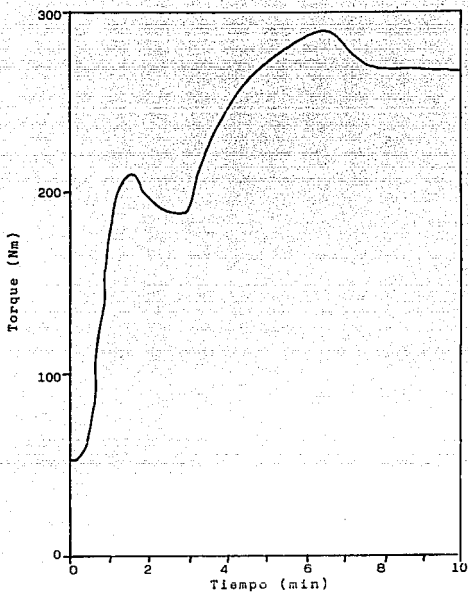


Figura 5.14 Gráfica de Torque vs Tiempo de la mezcla R3-B.

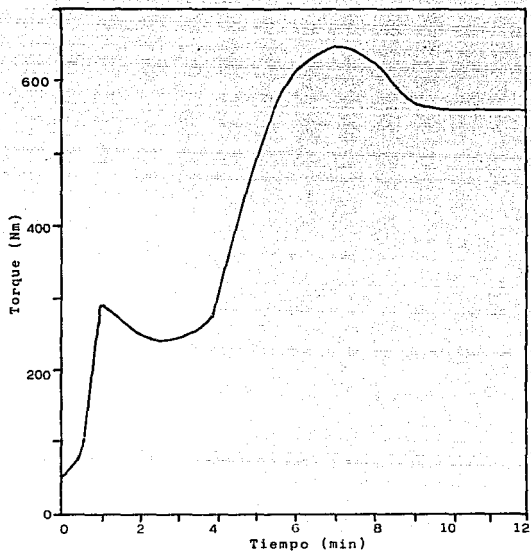


Figura 5.15 Gráfica de Torque vs Tiempo de la mezcla R3-C.

Se observa que al aumentar la concentración del poliestireno (PS), los valores del torque disminuyen drásticamente, sin olvidar que la cantidad del hule como de la anilina se mantuvieron constantes en todas las mezclas. La Tg del PS es de 90°C (fig. 5.16, p.69).

En el termograma correspondiente a la mezcla R3-A (fig. 5.17, p.70), se observa una Tg de 177°C, mientras que para la mezcla R3-C la Tg se localiza en 169°C (fig. 5.18, p.71). Esto se debe a que los componentes de la mezcla se han mezclado pero sin reaccionar.

En lo referente a la mezcla R3-B su Tg es difícil de apreciar, sin embargo, realizando un análisis más minucioso del termograma se determina que su valor es de 174°C (fig. 5.19, p.72).

En lo concerniente a la extrusión aplicada a la mezcla R3-A, el intervalo del torque se encuentra de 180 a 250 Nm y para la temperatura de Melt es de 163°C a 211°C.

La lámina obtenida es de color amarilla y quebradiza; pero presenta zonas en las cuales el hule no se integró a la mezcla totalmente.

Los resultados del DMA (Tabla 5.1, p.73), determinan que el módulo viscoso predomina sobre el elástico, por lo que el material al ser sometido a un esfuerzo con calentamiento tiene una deformación poco común (fig. A).

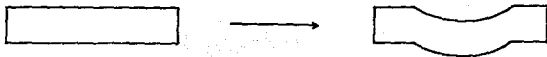
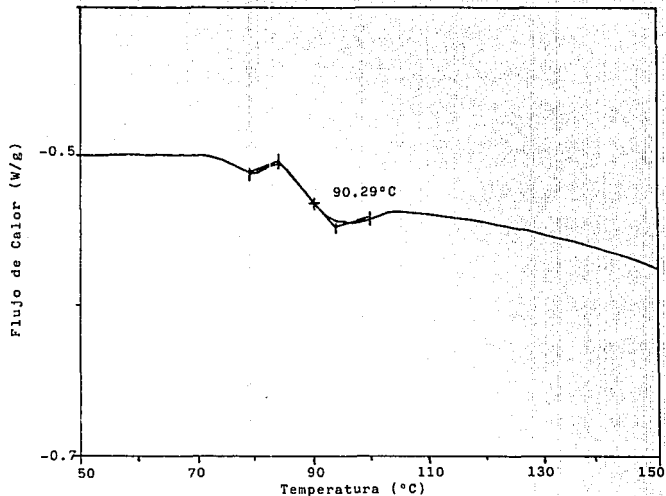


Figura A



D S C



69

Figura 5.16 Termograma del PS en atmósfera de  $N_2$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ .

D S C

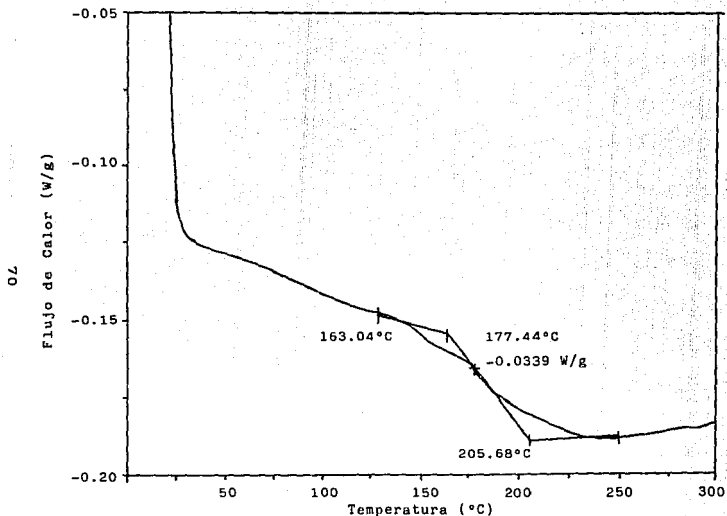


Figura 5.17 Termograma de la mezcla R3-A en atmósfera de  $N_2$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ .

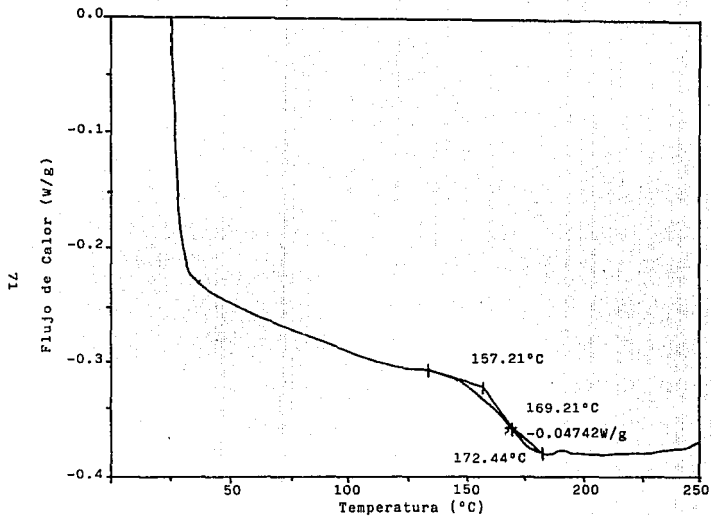
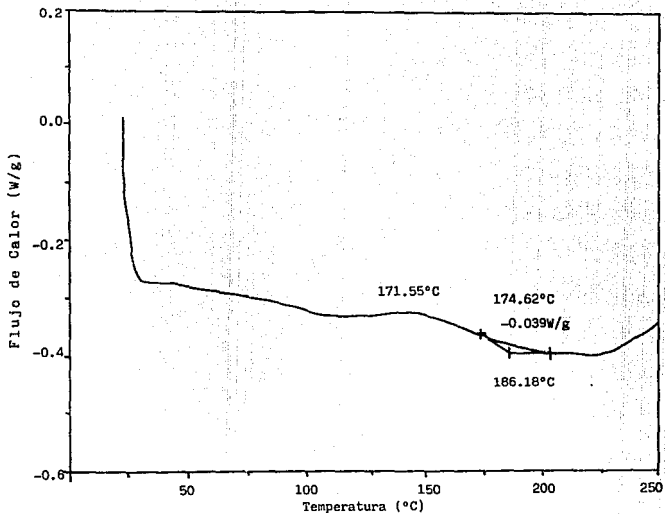


Figura 5.13 Termograma de la mezcla R3-C en atm-ósfera de  $N_2$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ .

D S C



72

Figura 5.19 Termograma de la mezcla R3-B en atmósfera de  $N_2$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ .

**Tabla 5.1 Resultados del Análisis Mecánico-Dinámico para la mezcla R3-A**

Tiempo (min)	Log E' (Pa)	Log E'' (Pa)	Tan Delta
0.03	9.274	9.793	3.309
0.07	9.812	9.901	1.227
0.10	10.14	9.653	0.3266
0.13	10.18	9.085	0.08092

Frecuencia de 3.0 Hz

Relación de Poisson : 0.440

Distorsión al esfuerzo : 1.50

Amplitud de las oscilaciones : 0.500 mm

Momento de inercia : 2.530 g m<sup>2</sup>

#### D. Mezcla PS-co-MA/Anilina/Hule líquido

Para la mezcla R4-AX la  $T_m$  es de  $178.3^{\circ}\text{C}$  (fig.5.20, p.75), además con el comportamiento que tiene dicho termograma se determina que hay reacción.

Sin embargo, se tuvo la necesidad de secar al PS-co-MA con el objeto de eliminar la humedad absorbida del medio ambiente y que el producto presentara la mínima cantidad posible de burbujas.

El perfil de temperatura es muy preciso, puesto que un incremento de  $5^{\circ}$  a  $10^{\circ}$  en las zonas 3 6 4 del extrusor, originan que el producto presente burbujas en su superficie.

El producto laminar es duro y ópaco, pero a diferencia de las anteriores mezclas extruídas no hay presencia de burbujas. Esta misma situación se presenta en la mezcla R4-BX cuya  $T_m$  es de  $172.3^{\circ}\text{C}$  (fig. 5.21, p.76). En su espectro de IR se corroboró la existencia de reacción (fig. 5.22, p.77).

D S C

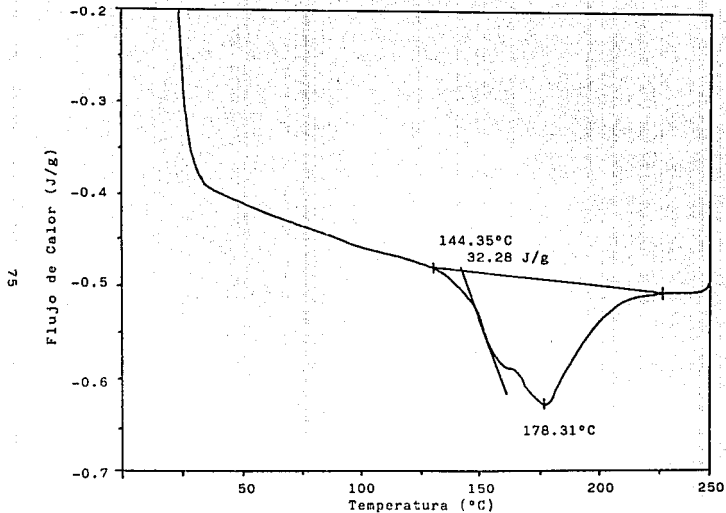


Figura 5.20 Termograma de la mezcla R4-AX en atmósfera de  $N_2$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ .

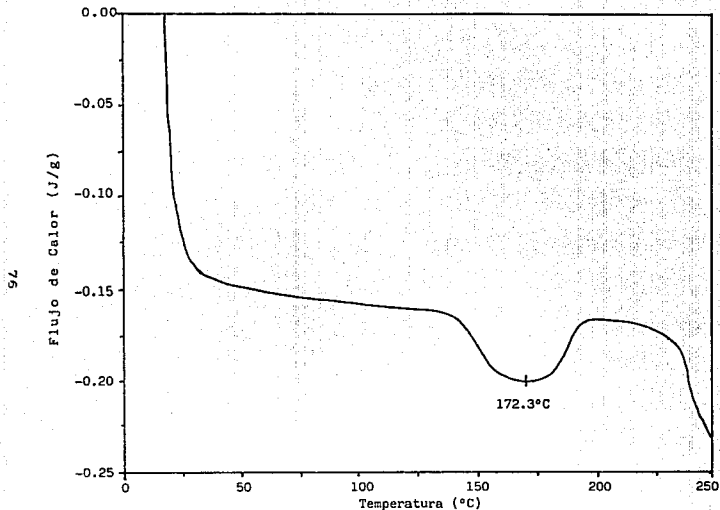


Figura 5.21 Termograma de la mezcla R4-BX en atmósfera de  $N_2$  y una velocidad de calentamiento de  $10^\circ/\text{min}$ .



I R

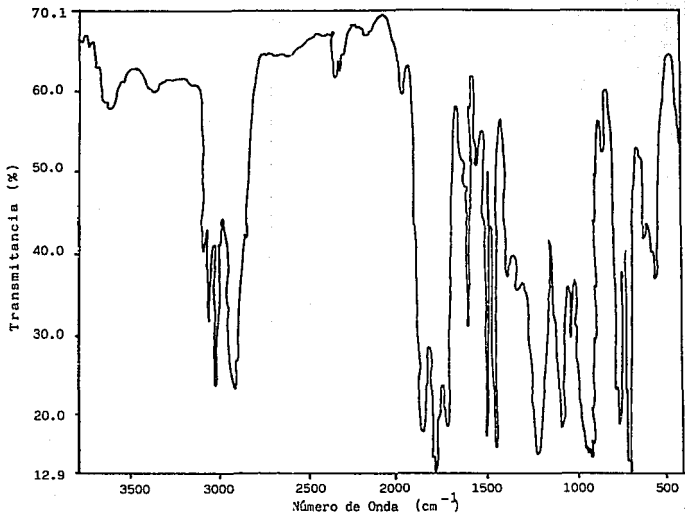


Figura 5.22 Espectro de Infrarrojo de la mezcla R4-BX.

## CONCLUSIONES

Por medio de los resultados obtenidos de la caracterización de los productos de las mezclas (DSC, DMA, RMN-<sup>1</sup>H e IR), se llega a la conclusión de que hay reacción entre el PS-co-MA/Anilina en un proceso continuo, en este caso vía Extrusión Reactiva.

Para el caso donde los valores de la T<sub>g</sub> disminuyen con respecto al incremento de la concentración de anilina presente en las mezclas, es debido a que esta es independiente del peso molecular de la mezcla.

El incluir un hule en la mezcla, es con el propósito de incrementar la resistencia al impacto, porque el producto de la mezcla entre el PS-co-MA/Anilina es muy quebradizo originado por la relación existente entre el estireno y el anhídrido maléico en el copolímero la cual es de 1:1. Además de obtener un material con buena apariencia física.

Lo anterior se logró teniendo un estricto control sobre el perfil de temperatura en el extrusor y en la mezcladora. porque, en el caso del extrusor al incrementar la temperatura en un intervalo de 5° a 10° para las zonas 3 ó 4, el material se degrada. Esto se comprobó por la presencia de una gran cantidad de burbujas en el laminado.

Y para el caso de la mezcladora, además de que afecta la temperatura, también influye el tiempo efectivo del mezclado antes de que se inicie la degradación del material. Esta información se obtiene de la gráfica de Torque vs Tiempo.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

**APENDICE A**

## APENDICE A

### MEZCLADO EN UN RHEOMIX

La operación del mezclado de compuestos químicos, poliméricos, cerámicos, pigmentos, aceites y otros líquidos es fundamental en muchas industrias.

El realizar dicha operación a nivel laboratorio, representa una escala en cuanto a el tamaño se refiere de la mezcladora utilizada a nivel industrial.

El uso de mezcladoras a nivel laboratorio del tipo Banbury da flexibilidad económica, que es conveniente en planta para el desarrollo de nuevos productos y búsqueda de las condiciones operacionales.

### TECNOLOGIA Y APLICACIONES

El mezclado es de tipo "batch", con lo que difiere de la extrusión. El ciclo de la operación del mezclado consiste en la carga de la mezcla en la cámara, mezclado, descarga y finalmente la limpieza de la mezcladora.

Para cada tipo de mezcla, se requiere de diferentes procesos de mezclado y de condiciones de operación. Con el propósito de obtener un buen mezclado se puede variar el tipo de rotor para la mezcladora (ver Apéndice B); la geometría de la cámara, la velocidad de los rotores, el intervalo de temperatura y sobre todo, contar con un sistema de enfriamiento adecuado.

Auxiliando al RHEOMIX de un Torque "Rheometer", la mezcladora se convierte en un sensor que proporciona datos necesarios para tener control

sobre el proceso (presión, temperatura y torque).

La energía requerida para la operación del mezclado es medida y reportada (Torque), la cual puede relacionarse con los cambios de viscosidad del polímero durante la carga, fusión y en la fase final.

Para poder realizar cambios en la velocidad de los rotores (de bajo, medio y alto cortante) se cuenta con la gráfica de torque vs tiempo.

El RUECMIX tiene un rango de aplicación grande en lo que respecta al mezclado tipo batch. Además, provee los requerimientos para controlar los procesos de extrusión.

La gráfica de torque vs tiempo proporcionada durante el mezclado, describe perfectamente las zonas de alimentación, fusión y bombeo en el proceso de extrusión. Figuras A.1 y A.2.

#### DESCRIPCION DE LA GRAFICA TORQUE VS TIEMPO

1. Punto de Carga A

Describe el tiempo, el torque y la temperatura a la cual el total de la mezcla ha sido introducida a la cámara de la mezcladora.

2. Punto del Torque Mínimo B

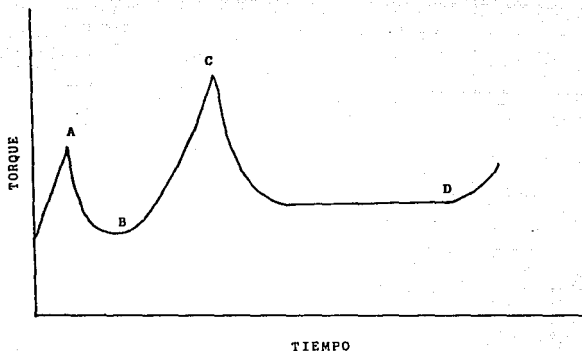
Esta referido a la compactación de la mezcla, por lo que existe una reducción en el tamaño del aglomerado.

3. Punto del Torque Máximo C

Este punto es en el cual el material ha sido fundido, pero sin que se haya formado una masa homogénea.

4. Punto de Degradación D

Es el punto de inflexión en el cual el torque se incrementa al igual que la viscosidad causada por el rompimiento de las redes moleculares.



- A: Punto de Carga
- B: Punto de Torque Mínimo o de Compactación
- C: Punto de Torque Máximo o de Fusión
- D: Punto de Degradación

Figura A.1 Gráfica de Torque vs Tiempo para una mezcladora a nivel laboratorio.

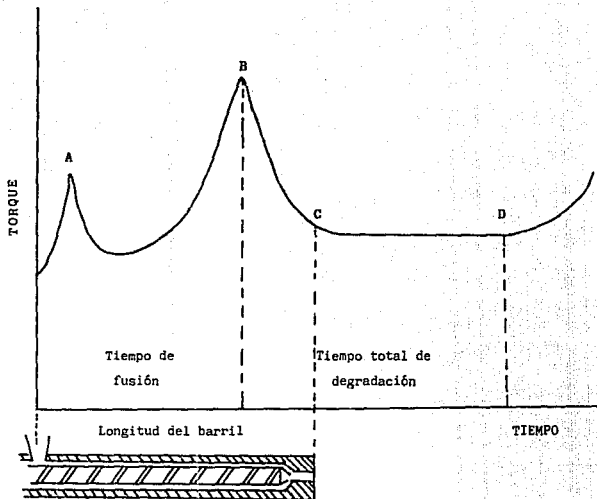


Figura A.2 Comparación del reograma de mezclado de pruebas de PVC rígido para el procesamiento de este material en extrusores.

## APENDICE B



## APENDICE B

### TIPOS DE ROTORES PARA LA MEZCLADORA

Los rotores para la mezcladora varían dependiendo del material que se vaya a procesar.

Los tipos de rotores son:

- Roller
- Cam
- Sigma
- Banbury

La selección de este puede hacerse en función de la homogeneidad máxima de la mezcla.

Para realizar muestras de termoplásticos es conveniente utilizar rotores tipo Roller, figura B.1. Su geometría curvada-angular se diseñó para dar un esfuerzo relativamente grande a la mezcla.

El rotor tipo Roller, está especificado en ASTM Standard D-2538 para estudiar la fusión del PVC. Crea un mezclado intensivo entre los rotores y las paredes de la mezcladora. Muchos termofijos, como los fenólicos y epóxidos se pueden mezclar utilizando este tipo de rotores.

Los rotores tipo Cam, figura B.2., fueron diseñados para estudiar los materiales elásticos y consecuentemente tuvo mucho auge en la industria de los hules.

este rotor es de medio esfuerzo cortante, el cual proporciona una combinación de laminado, mezclado y cizalladura; alternando con la compactación.

Los rotores Cam proveen una excelente masticación, además de ser estándares para trabajar con todos los tipos de elastómeros naturales y sintéticos.

Los rotores tipo Sigma, figura B.3., han sido utilizados por muchos años en una gran variedad de materiales en la industria de alimentos y en la industria química. El rotor Sigma, es de bajo esfuerzo cortante.

Los rotores tipo Banbury, figura B.4., se utilizan para el procesamiento de compuestos de hules y de plásticos.

Este tipo de rotores queda entre los del tipo Roller y Cam.

#### CONTROL DE LA TEMPERATURA

La temperatura es uno de los parámetros más críticos en el análisis de los materiales, por lo que su control es de tipo eléctrico.

Las mezcladoras a nivel laboratorio tienen sus zonas de control de la temperatura semejantes a las del extrusor y éstas son tres. Ver figura B.5.

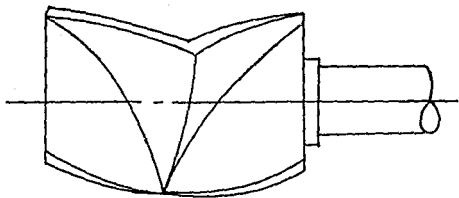


Figura B.1 Rotor tipo ROLLER (alto cortante), utilizado para termoplásticos y termofijos.

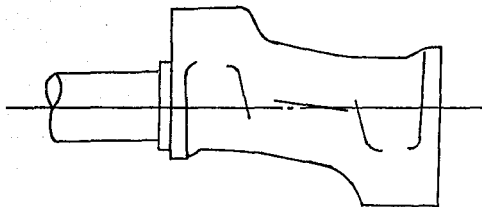


Figura B.2 Rotor tipo CAM (medio esfuerzo cortante),  
utilizado para hules y elastómeros.

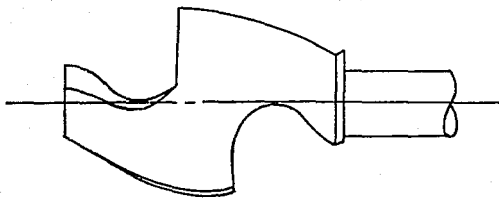
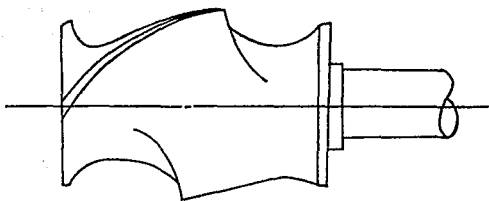


Figura B.3 Rotor tipo SIGMA (bajo esfuerzo cortante)



**Figura B.4 Rotor tipo BANBURY (medio esfuerzo cortante),  
para hules y elastómeros.**

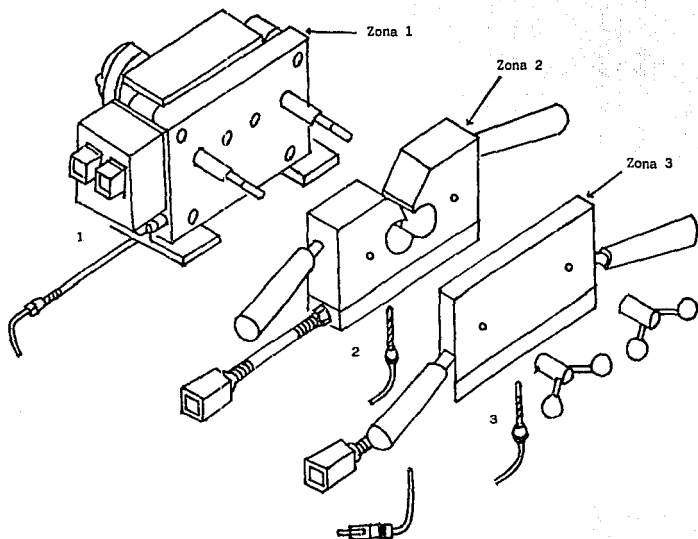


Figura B.5 Esquema de las tres zonas de calentamiento para la mezcladora a nivel laboratorio.

## APENDICE C



## APENDICE C

### TIPOS DE TORNILLOS PARA EXTRUSORES

Existen varios tipos de tornillos: estándar, cero-metros, cero-alimentación/cero-metros, rápida compresión, descompresión, etc. Figuras C.1, C.2 y C.3.

#### Tornillos de Venteo

Los tornillos de venteo (fig. C.4), son necesarios para la devolatilización continua de material durante el procesamiento. Estos pueden ser monómeros u oligómeros peligrosos, productos de la reacción, gases, solventes o alguna partícula que se pudiera desprender durante la degradación del polímero.

La localización del venteo se encuentra en lugares estratégicos donde no se obstruya el perfil de la presión en el barril del extrusor o en el flujo del material.

Los extrusores que cuentan con etapas duales, tienen dos zonas de compresión separadas por una sección de compresión/extracción.

En las figuras C.5 y C.6 se muestran otros tipos de tornillos con venteo.

#### Tornillos Tipo Torpedo

Este tipo de tornillos se diseñó con el propósito de dar estabilidad y homogeneidad al flujo en el dado del extrusor. Además, reduce la cantidad del material depositado al final del extrusor. Figura C.7.

### Doble Tornillo

Este tipo de tornillo fué originalmente desarrollado en Italia en 1930. (11).

Dos de las áreas en las cuales tiene su principal aplicación es en la extrusión de materiales térmicamente sensitivos (e.g.,PVC) y especialmente en las operaciones de procesamiento de los polímeros; donde se puede presentar la devolatización, reacciones no deseadas, etc.

Las mezclas introducidas en el extrusor, tienen un tiempo de residencia corto, esto quiere decir, que el polímero esta atrapado en el barril del extrusor por periodos cortos de tiempo. Con lo cual, hay una pequeña oportunidad de que se presente la degradación térmica.

Al mismo tiempo, la transferencia de calor en el material es más uniforme. La clasificación de los extrusores con doble tornillo se muestra en la Tabla C.1.

Tabla C.1 Clasificación de Extrusores con Doble Tornillo

	Tornillos	- Baja velocidad (perfiles)
	Corrotatorios	- Alta velocidad (devolatización)
Inter-engranados		
	Tornillos de Contragiro	- Cónicos (perfiles) - Cilíndricos (perfiles)
	Tornillos de Contragiro	- Igual longitud de ambos tornillos - Diferente longitud de los tornillos
No-engranados		
	Tornillos Corrotatorios	- No se usan en la práctica

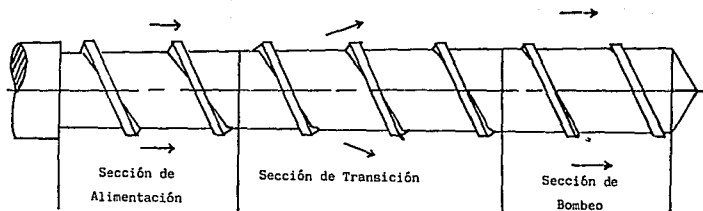
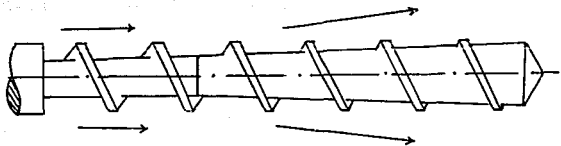
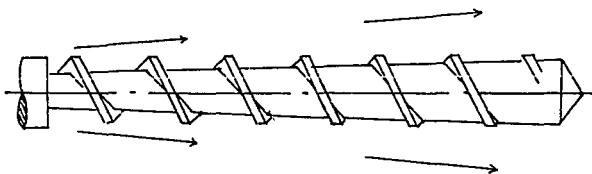


Figura C.1 Tornillo de compresión estándar.

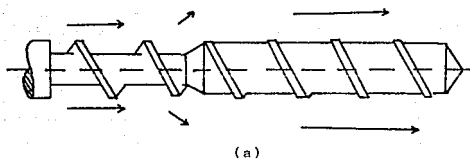


(a)

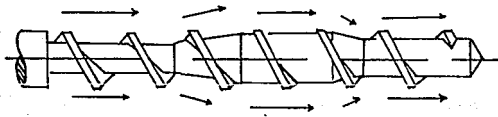


(b)

Figura C.2 (a) Tornillo de cero-metros, (b) tornillo de ce-ro-alimentación/cero-metros.

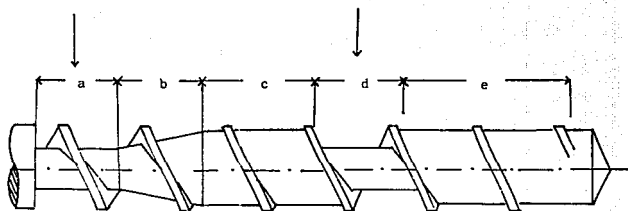


(a)



(b)

Figura C.3 (a) Tornillo de rápida compresión, (b) tornillo de descompresión.



a. Sección de alimentación

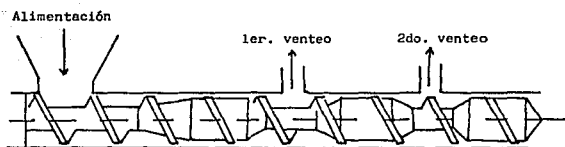
b. Sección de compresión

c. Sección de medición

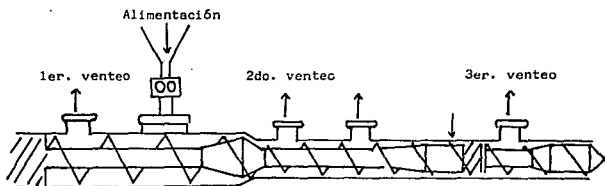
d. Sección de extracción

e. Sección de bombeo

Figura C.4 Tornillo con dos etapas de venteo.

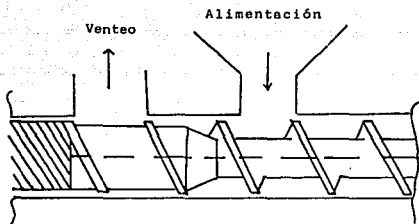


(a)

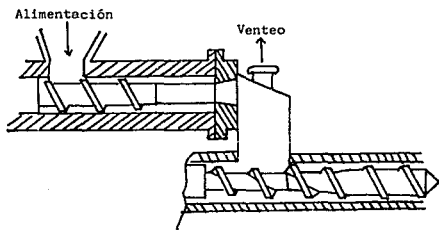


(b)

Figura C.5 (a) Sistema de tres etapas, (b) sistema de multietapas.



(a)



(b)

Figura C.6 (a) Devolatilización, (b) devolatilización en cascada.



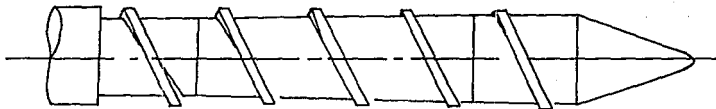


Figura C.7 Tornillo tipo torpedo.

## BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

1. A. J. Warner, Styrene its Polymers, Copolymer and Derivatives., Reinhold Publishing Corp., New York, 1952.
2. Réf. 1, p. 1
3. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering., Wiley-Interscience., 2a.ed, 1989.
4. G. Gee, Polymer., 7, 177, 183 (1966).
5. H. Hocker, G. J. Blake and D. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 2, 67, 2251 (1971).
6. Réf. 3
7. Réf. 3
8. Modern Plastic Encyclopedia., 67, 11 (1990).
9. Bastida Mira, Alfredo, Tesis., Facultad de Química., UNAM, 1990.
10. Tzoganakis, Costas, Adv. Polym. Tech., 9, 321 (1989).
11. C. Rauwendaal, Polymer Extrusion., Hanser Publishers., New York, 1990.
12. Y. I. Frenkel, Acta Physicochim., (URSS), 19, 51 (1944).
13. W.J. Kauzmann and H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 62, 3113 (1940).
14. F. Beuche, Physical Properties of Polymer., Wiley., New York, 1962.
15. K. Arisawa and R. S. Porter, J. Appl. Polym. Sci., 14, 879 (1970).
16. Réf. 12
17. Réf. 14
18. V. L. Folt, Rubber Chem. Technol., 42, 1294 (1969).
19. R. W. Ford, R. A. Scott and R. J. B. Wilson, J. Appl. Polym. Sci., 12, 547 (1968).
20. G. Pinto and Z. Tadmor, Polym. Eng. Sci., 10, 279 (1970).
21. D. Bigg and S. Middleman, Ind. Eng. Chem. Fundam., 13, 66 (1974).
22. G. Lidor and Z. Tadmor, Polym. Eng. Sci., 16, 450 (1976).
23. D. Wolf and D. H. White, AIChE J., 22, 122 (1976).
24. C. Rauwendaal, Polym. Eng. Sci., 21, 1092 (1981).
25. J. C. Golba, SPE ANTEC., New York, 83 (1980).

26. Z. Kemblowski and J. Sek, Polym. Eng. Sci., 21, 1194 (1981).
27. N. R. Schott and D. V. Saleh, SPE ANTEC., Washington, D.C., 536 (1978).
28. D. B. Todd, Polym. Eng. Sci., 15, 437 (1975).
29. L. P. B. M. Janssen, Twin Screw Extrusion., Elsevier., New York (1978).
30. L. P. B. M. Janssen, R. W. Hollander, M. W. Spoor and J. M. Smith, AICHE J., 25, 345 (1979).
31. C. J. Walk, SPE ANTEC., San Francisco., 423 (1982).
32. R. J. Nichols, J. C. Golba and P. K. Shete., paper presented at the AIChE Annual Meeting., Paper No. 59F (1983).
33. L. P. B. M. Janssen, G. H. Noomen and J. M. Smith, Plastics & Polymers., Aug., 135 (1975).
34. S. Ander, D. Brunner and F. Panhaus, Plaste and Kautschuk., 23, 593 (1976).
35. J. M. Willis and B.D. Favis, Polym. Eng. Sci., 30, 1073 (1990).
36. M. W. Flower and W. E. Baker, Polym. Eng. Sci., 28, 1427 (1988).
37. J. M. Willis and B. D. Favis, Polym. Eng. Sci., 28, 1416 (1988).
38. J. R. Campbell, S. Y. Hobbs, T. J. Shea and V. H. Watkins, Polym. Eng. Sci., 30, 1056 (1990).
39. M. Xanthos and S. S. Dagli, Polym. Eng. Sci., 31, 929 (1991).
40. I. Kroschwitz, Jaqueline. Polymers: Polymer Characterization and Analysis (Encyclopedia Reprint Series)., John Wiley & Sons., USA, 1990.