UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IZTAPALAPA

PROYECTO DE INVESTIGACION

" MODIFICACION DE HULE POLIBUTADIENO USANDO UN POLIMERO DE CONFIGURACION SEMI RIGIDA "

PRESENTA :

ING. GENOVEVA HERNANDEZ PADRON

DIRECTOR DE TESIS :

DR. J. ROGELIO RODRIGUEZ T.

MAYO DE 1994

A mi hija

ALEJANDRA

A

Israel, Naneth y Toño

Como ejemplo de una meta realizada

A

Ricardo

por su cariño

MODIFICACION DE HULE POLIBUTADIENO USANDO UN POLIMERO DE CONFIGURACION SEMI RIGIDA

GENOVEVA HERNANDEZ PADRON

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de Investigación se realizó con la colaboración de varias personas e Instituciones, por lo que quiero expresar mi agradecimiento a quienes de alguna manera intervinieron en él:

A la U A M - Iztapalapa por la formación académica y profesional que he obtenido.

A mis padres Consuelo Padrón y Antonio Hernández por su gran apoyo y comprensión.

Por el apoyo que siempre me manifestaron mis hermanas Martha A. y Beatríz.

Al I. Q. Ricardo Blanco por sus valiosas sugerencias.

Al Dr. Rogelio Rodríguez por la dirección de la tesis.

Por el apoyo que siempre me ha brindado, al Dr. Victor M. Castaño.

La parte química de este trabajo tuvo la colaboración de la Dra. Judith Cardoso y el M. en C. Humberto Vázquez.

En la parte de microscopía electrónica de barrido y pruebas mecánicas se contó con el apoyo de la Dra. Margarita V. García Garduño y el I. Q. Alfredo Maciel.

A Ma. Guadalupe Rocha Palma por su participación en la preparación de los materiales compuestos.

Por la preparación de las muestras para microscopía electrónica de barrido a los Biol. Elena Oliva y Braulio Centeno.

Por el soporte técnico del microscópio electrónico de barrido a la Fis. Jaqueline Cañetas.

Por las réplicas fotográficas al M. en I.Q. J. Elías Pérez.

Por el apoyo económico a:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para estudios de maestría y posteriormente por medio del Convenio 1333-A906 No. 2115-030310.
Industrias Negromex S.A. de C.V. (Convenio No. 2115-30150)
Departamento de Física, U A M-Iztapalapa.

INDICE

NOMENCLATURA 01

INTRODUCCION 02

CAPITULO I

FUNCIONALIZACION Y CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS: DIACETATO DE CELULOSA Y POLIBUTADIENO

I.1 Generalidades 06
I.2 Compatibilidad polímero-polímero 06

I.2.1 Definición de compatibilidad 07
I.2.2 Técnicas experimentales para la determinación de la compatibilidad 08
I.2.3 Determinación de la compatibilidad del composito: PBD-DACf 09

I.3 Técnicas de caracterización y pruebas mecánicas 13
I.4 Funcionalización de diacetato de celulosa 14
I.5 Resultados de la caracterización del diacetato de celulosa funcionalizado 19
I.6 Modificación del polibutadieno con el diacetato de celulosa funcionalizado 28
I.7 Funcionalización del polibutadieno 30
I.8 Resultados de la caracterización del polibutadieno funcionalizado 32
I.9 Modificación del polibutadieno funcionalizado con el diacetato de celulosa 40

CAPITULO II

CARACTERIZACION MORFOLOGICA DEL COMPOSITO: POLIBUTADIENO-DIACETATO DE CELULOSA

II.1 Generalidades 42
II.2 Microscopíaelectrónica 43

II.2.1 Principios de la microscopía electrónica de barrido (SEM) 44
II.2.2 Preparación de muestras 46

II.3 Técnica de preparación de muestras del composito para microscopía electrónica de barrido 50
II.4 Resultados de la caracterización morfológica 52

II.4.1 Mezclas en solución 53
II.4.2 Mezclado físico 63

CAPITULO III

PROPIEDADES MECANICAS A BAJAS DEFORMACIONES DEL COMPOSITO: POLIBUTADIENO-DIACETATO DE CELULOSA FUNCIONALIZADO

III.1 Generalidades 65
III.2 Desarrollo experimental 72
III.3 Resultados y discusión 74

CONCLUSIONES 80

APENDICE A

PREPARACION DE DIACETATO DE CELULOSA

1. Técnica ampleada para la preparación del diacetato de celulosa en el laboratorio 82

2. Resultados de la caracterización del diacetato de celulosa 84

APENDICE B

ARTICULOS REALIZADOS CON EL TRABAJO DE INVESTIGACION 90

1.- "Morphological Characterization of Polybutadiene-Celllulose diacetate Composites"

2.- "Mechanical Characterization of Polybutadiene-Cellulose Diacetate Composites"

BIBLIOGRAFIA 91

NOMENCLATURA

AC	Acetato de celulosa
Am	Anhídrido maléico
Clma	Cloruro de meta-acriloiolo
DAC	Diacetato de celulosa
PBD	Polibutadieno
FTIR	Tranfomada de Fourier para Infrarojo
NMR	Resonancia magnética nuclear
UV	Espectroscopía de Ultravioleta
SEM	Microscopía electrónica de barrido
m	Radio de Poisson
α	Parámetro de acoplamiento
δ_i	Parámetro de solubilidad del polímero i
ϕ_i	Fracción volumen de la fase i
χ	Parámetro de Flory

INTRODUCCION

Un material polimérico compuesto o composito está formado por dos o más materiales poliméricos que difieren entre sí en sus propiedades mecánicas. Generalmente, estos compositos son fabricados para mejorar una o más propiedades mecánicas de alguno de los polímeros que forman el composito; esto se realiza añadiendo a un material polimérico (ya sea un hule o un plástico) una cantidad pequeña (no mayor al 20 % en peso) del otro material polimérico que posee el tipo de propiedad que se desea mejorar[1].

Estos compositos se caracterizan por tener una estructura de multifases y por combinar, en forma aumentada, más de una de las propiedades de los materiales que lo forman.

Para que los materiales compuestos tengan un buen desempeño como materiales de alta ingeniería se requieren las siguientes características[2]:

1) Los materiales deben ser parcialmente inmiscibles para que formen pequeños microdominios del polímero modificador dentro del componente polimérico más abundante (matriz).

2) Las propiedades mecánicas dependen del tamaño de los dominios.

3) Los materiales que forman el composito deben ser de naturaleza distinta

4) Debe ocurrir una significativa adhesión entre la matriz y las fases discretas, para que exista un buen desempeño del material. En el caso mecánico esto permite una buena absorción de energía para prevenir fracturas en el material.

La clasificación de estos materiales compuestos está en función de las propiedades que adquiere. En la tabla I se muestra una clasificación general de los tipos de compositos y algunos ejemplos de estos[3].

TABLA I. CLASIFICACION DE MATERIALES COMPUESTOS

	EJEMPLOS
COMPOSITOS DE MATERIALES NATURALES	- Madera - Hueso - Bambú - Músculo y otros tejidos
MICROCOMPOSITOS	- Aleaciones metálicas:acero - Termoplásticos reforzados: poliestireno de alto impacto (HIPS) acrilonitrilobutadieno estireno (ABS) - Compuestos para moldeo de láminas
MACROCOMPOSITOS (Materiales Ingenieriles)	- Acero galvanizado - Concreto reforzado para vigas - Hélices de helicópteros - Rascacielos

Como se ha visto, dentro del marco de trabajo de ingeniería de materiales, un material compuesto es aquel que supera las propiedades del material original. El presente trabajo pretende obtener un nuevo material con el propósito de modificar las propiedades mecánicas del hule polibutadieno (PBD), haciéndolo más resistente mecánicamente sin disminuir significativamente sus propiedades. Para tal propósito el polímero modificador empleado es el diacetato de celulosa (DAC), el cual es un termoplástico que mejora la tenacidad (reduciendo la elasticidad) del polibutadieno y que aparecerá en una proporción del 5 a 30 % en peso dentro de la matriz de hule. Cabe mencionar aquí que la cantidad de polímero se ha elevado hasta 30% (lo cual es poco común en compositos) para ver los efectos de alto contenido de DAC en el polibutadieno.

La compatibilidad de los dos polímeros es verificada mediante el cálculo del parámetro de Flory con los parámetros de solubilidad de cada polímero siendo este de 1.5, que es mayor a cero, lo cual indica que la mezcla es incompatible. También ha sido determinada esta incompatibilidad por medio de un análisis de calorimetría diferencial de barrido.

Debido a la incompatibilidad de los dos polímeros, el polímero modificador, DAC, se funcionalizará con el fin de asegurar una buena adhesión entre ambos polímeros. El composito es obtenido mediante un mezclado en solución y es caracterizado morfológicamente por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las propiedades que se miden al material compuesto son resistencia al impacto y a la tensión.

En general para obtener un composito se requiere que los materiales que lo forman sean parcialmente incompatibles para que se formen fases discretas de tamaño microscópico (aproximadamente de 1 a 100 nm) del polímero modificador dentro de la matriz polimérica. Dado que estos materiales poliméricos son incompatibles, se plantean dos técnicas para obtener el composito :

I) Funcionalizar el diacetato de celulosa (DAC) con cloruro de meta-acriloílo para producir una doble ligadura en el DAC suceptible a que reaccione con el polibutadieno (PBD) y mezclarlo con éste, ó

II) Funcionalizar el polibutadieno con anhídrido maléico (Am) para introducir también una doble ligadura y mezclarlo con el diacetato de celulosa.

Los dos tipos de productos obtenidos se caracterizarán morfológica y mecánicamente para determinar las propiedades finales de éstos nuevos materiales.

La tesis ha sido dividida en la siguiente forma: en el Capítulo I se discute la incompatibilidad de los polímeros determinando el grado de incompatibilidad mediante un análisis teórico y experimental usando la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Una vez obtenida esta incompatibilidad, se desea que los polímeros del composito tengan una buena adhesión. Por tal razón se procede a modificar químicamente los polímeros, describiendo el método de funcionalización de los polimeros que conforman la mezcla, asi como su caracterización química. Los resultados obtenidos usando algunas técnicas de caracterización espectroscópicas las cuales indican que ambos polímeros fueron funcionalizados; por tal razón se procedió a obtener dos materiales nuevos : el composito y otro que será el complemento.

En el Capítulo II se describe el principio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y algunas tecnicas para la preparación de la muestras que serán analizadas por ésta técnica. Posteriormente es analizada la morfología de ambos materiales; estos resultados muestran una morfología interesante dado que se obtiene una distribución anisotrópica local del material modificador en la matriz de polibutadieno. Se mide la separación de éstas bandas que forman los dominios anisotrópicos obteniendose una relación composición-separación de bandas.

En el Capítulo III son analizados los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas efectuadas al composito: esfuerzo a la ruptura y a la cedencia, obteniendose así el módulo elástico del material para diferentes composiciones químicas (entre 0-30 % de DAC-funcionalizado en peso) y a diferente rapidez de deformación.

Se utiliza el modelo de Kerner para explicar los valores experimentales obtenidos para el módulo elástico (de Young), y se observa que los datos experimentales, para bajas concentraciones (0, 10 y 15 % en peso) del modificador, se ajustan bien al modelo de Kerner. Para concentraciones mayores al 15 %, el módulo de Young crece mucho más rápido que lo previsto en le modelo de Kerner.

CAPITULO UNO

FUNCIONALIZACION Y CARACTERIZACION DE LOS POLIMEROS: DIACETATO DE CELULOSA Y POLIBUTADIENO

I.1 GENERALIDADES.

Existen diferentes métodos para la preparación de materiales compuestos, en los cuales los polímeros son parcialmente incompatibles. Uno de los métodos más usados es el de copolímeros en bloque, en donde se tienen bloques similares a los de la mezcla de los componentes del composito y los cuales son necesarios para estabilizar la mezcla, o sea tiene la función de un agente interfacial. Sin embargo se ha estudiado la influencia de este tipo agente compatibilizador en las propiedades mecánicas y estas se ven fuertemente afectadas al usarlo [4]. Debido ha esto, en años recientes se han estudiado técnicas para preparar materiales compuestos cuando ambos son incompatibles. Una de estas técnicas está basada en modificar químicamente uno de los polímeros de la mezcla (en general el polímero modificador) para que ambos puedan interaccionar y se obtenga una mejor adhesión y por consiguiente se mejoren las propiedades finales del composito.

I.2 COMPATIBILIDAD POLIMERO-POLIMERO

El término de compatibilidad es usado muchas veces como sinónimo de miscibilidad de polímeros con otros polímeros, plastificantes o solventes.

Tomar una decisión sobre si una mezcla es compatible o no, no siempre es tan claro, ya que depende del método en particular de su determinación y del uso intencionado de la mezcla[5].

Un criterio común para determinar la compatibilidad de una mezcla polímero-polímero, es formar películas transparentes para determinar el índice de refracción, aún cuando los índices de refracción de los polímeros sean diferentes. Esto significa que; si el índice de refracción es uniforme las moléculas de los polímeros estarán dispersos en regiones segregadas tan pequeñas como la luz atravesada. En esta escala fina de segregación se puede mostrar si realmente los componentes son miscibles, y por tanto también será compatible, pero si en la mezcla no se produce una unión total a nivel molecular entonces esta mezcla será incompatible o *parcialmente incompatible*, produciendo variaciones en el índice de refracción.

Otro criterio está basado en la observación de una sola temperatura de transición vítrea para una mezcla polimérica miscible. Una mezcla incompatible presenta dos temperaturas vítreas características de la mezcla[6].

Muchos investigadores han estudiado la compatibilidad polimérica en solución con un solvente en comun para los componentes de la mezcla. Cuando los polímeros compatibles forman una sola fase en la solución, es decir, termodinámicamente la mezcla está en equilibrio, mientras que para una mezcla incompatible, ésta presentará una separación de fases (si la solución no es extremadamente diluída)

El equilibrio se lleva a cabo relativamente rápido en solución diluída y estudios de estos sistemas forman las teorías modernas de compatibilidad. La aplicación de estas teorías para problemas prácticos requiere la selección de componentes miscibles y esta compatibilidad por lo tanto puede ser determinada en términos de la estabilidad termodinámica de las mezclas.

En la siguiente sección se definirá el término de compatibilidad.

I.2.1 DEFINICION DE COMPATIBILIDAD

En la recopilación realizada por Paul y Newman en 1979[6], realizan una recopilación de definiciones para la compatibilidad de polímeros donde se menciona que el término compatibilidad como el de miscibilidad en una escala molecular puede ser usado indistintamente. En algunos trabajos otros investigadores definen que la compatibilidad de polímeros se dá cuando las mezclas poliméricas tienen las propiedades físicas deseables cuando son mezclados sus constituyentes. Otros autores mencionan que, los polímeros son compatibles cuando las mezclas poliméricas no presentan cambios bruscos en la fase de separación cuando los constituyentes son mezclados.

De acuerdo con estas definiciones se tomará el término de compatibilidad de polímeros como:

"la compatibilidad de polímeros se dá cuando al mezclar los constituyentes no se tienen grandes cambios en la separación de fases y adquieren las propiedades físicas deseables para un pequeño segmento de la mezcla en escala microscópica".

Sin embargo, algunos polímeros no tienen buena afinidad a nivel molecular; cuando se mezclan estos forman estructuras segregadas de formas azarosas no comunes a nivel microscópico, entonces se dice que la mezcla es parcialmente compatible[6].

I.2.2 TECNICAS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE LA COMPATIBILIDAD[7]

1) Dispersión de luz

La claridad óptica es usualmente el primer indicador para predecir si dos polímeros están mezclados completamente aunque este criterio es insuficiente. Esto es determinado si los índices de refracción son cercanos o si la mezcla esta separada en dos fases. Un método tradicionalemente usado es obtener la curva espinodal de la separación de fases por medio de la técnica de dispersión de luz. Esta técnica consiste en colocar la muestra por un corto tiempo en la región de temperatura donde la mezcla es metaestable; las fluctuaciones de concentración que ocurren son detectadas por el dispersor de luz, dando aproximaciones infinitas y poder obtener la curva espinodal.

2) Temperatura de transición vítrea

Una mezcla compatible (miscible) presentará solo una temperatura de transición vítrea (T_g) que generalmente está entre los dos valores de las temperaturas de transición vítrea de los polímeros individuales.

En general las técnicas para medir la T_g operan en el siguiente principio: medir una propiedad en el rango de la temperatura de transición vítrea, lo cual en algunos casos causa problemas fuertes si la miscibilidad depende de la temperatura.

La técnica más comunmente usada es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cual mide la capacidad calorífica de la muestra en el rango de la temperatura de transición vítrea de los polímeros involucrados.

3) Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas para mezclas polímericas homogénenas han sido revisadas por Kambour[8]. En una primera aproximación las propiedades son aditivas en el caso de mezclas incompatibles. En muchos casos de mezclas compatibles estas propiedades no se ven mejoradas pues existe una gran interacción molecular en la mezcla.

4) Caracterización morfológica

Microscopía y óptica electrónica son técnicas informativas para el estudio de la morfología de las fases que forma la mezcla. Las técnicas son numerosas y específicas para cada clase de sistemas poliméricos.

La morfología de las mezclas incompatibles se presenta en la forma siguiente: una fase dispersa en un medio contínuo matriz polimérica), lo cual ayuda a obtener mejores propiedades del material[7]. El estudio de esta morfología ayuda a predecir el comportamieto mecánico del material.

I.2.3 ESTIMACION DE LA COMPATIBILIDAD DEL COMPOSITO: PBD-DAC

Se ha determinado la incompatibilidad de la mezcla:

POLIBUTADIENO-DIACTETATO DE CELULOSA

termodinámicamente y se ha corroborado este resultado mediante la técnica experimental de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La teoría termodinámica asume necesariamente que para una mezcla compatible el cambio de la energía libre de Gibbs debe ser negativo, esto es:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad \ldots (1)$$

y cuando no existe cambio de entalpía, esta mezcla tiene un comportamiento ideal, entonces:

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m \quad \ldots (2)$$

$$\Delta S_m = -R\Sigma N_i \ln X_i \ldots (3)$$

Como ΔH_m no necesariamente es cero, entonces decimos que es una solución regular (real), por tanto:

$$\Delta H_m = V(\phi_1\phi_2)\,(\delta_1-\delta_2)^2 \ldots (4)$$

donde δ_i es el parámetro de solubilidad del polímero i.

ϕ_i es la fracción volumen del polímero i.

V es el volumen total de la mezcla.

entonces la miscibilidad ocurre cuando $\Delta G_m < 0$. Entonces ΔS_m en la ecuación (3) es positiva (el ln de una fracción es negativo), por tanto los componentes de la mezcla son compatibles si $\Delta H_m < -T\,\Delta S_m$.

Hasta aquí la solución depende, en este análisis, de la existencia de un valor muy pequeño para ΔH_m. En general, la miscibilidad se puede predecir si el valor absoluto de la diferencia $(\delta_1-\delta_2)$ es cero ó pequeño.

Una buena primera predicción de la incompatibilidad de un mezcla polimérica es usar el modelo de Flory-Huggins obteniendo el valor del parámetro de Flory, χ, de la mezcla: si este es mucho mayor de cero entonces los polímeros son incompatibles.

$$\chi = \left(\frac{RT}{V}\right)(\delta_{PBD}-\delta_{DAC})^2 \ldots (5)$$

Siendo δ_i el parámetro de solubilidad del polímero correspondiente

El valor RT/V es constante si suponemos condiciones normales;
es decir, R = 1.978 cal/K mol
V = 100 cm^3/mol
T = 25°C

sustituyendo estos valores RT/V = 6 cal/cm^3, entonces la ecuación (5) queda:

$$\chi = \frac{(\delta_{PBD} - \delta_{DAC})^2}{6} \quad \ldots (6)$$

De valores reportados[5] se tiene que:

$$\delta_{DAC} = 11.4 \text{ (caL / cm}^3)^{0.5}$$

$$\delta_{PBD} = 8.4 \text{ (caL / cm}^3)^{0.5}$$

entonces calculando, $\chi = (8.4 - 11.4)^2 / 6 = (-3)^2/6 = 1.5$

Por tanto, como primera predicción podemos decir que la mezcla es incompatible. Entonces si se modifica químicamente el polímero modificador (DAC), y se mezcla con el polibutadieno (PBD) obteniendo el composito: PBD-DACf(10%) y se procede a analizar por calorimetría diferencial de barrido (DSC), su temperatura de transición vítrea, en la figura I.0, se muestra el termograma el cual presenta dos temperaturas de transición vítrea cercanas a las T_g's de los polímeros puros[5], lo cual indica que esta mezcla es incompatible[6].

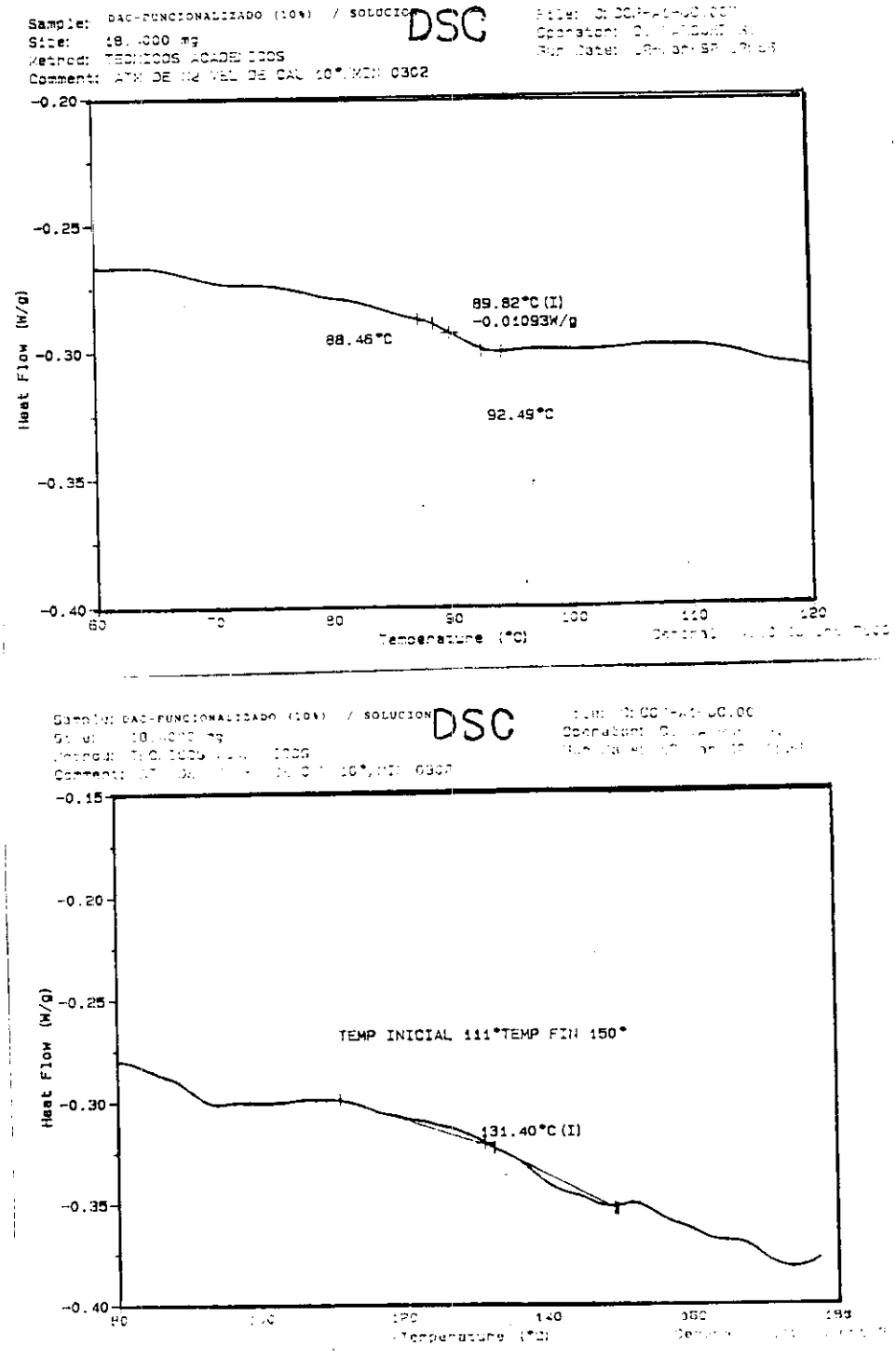


Figura I.0 Resultados DSC para la mezcla DACf(10%)-PBD en solución.

I.3 TECNICAS DE CARACTERIZACION Y PRUEBAS MECANICAS

i) Técnicas de caracterización que se realizan a los productos funcionalizados :

a) Espectroscopías Ultravioleta (UV) e Infrarojo (IR) para verificar si hubo unión química entre la matriz y el polímero modificador (DAC). Esto es muy importante debido a que las propiedades macroscópicas del compósito se ven grandemente afectadas si la adhesión no es buena.

b) Resonancia Magnética Nuclear (NMR) para cuantificar el porcentaje de grupos injertados en la matriz del polímero modificador.

c) Análisis Termogravimétrico (TGA) para determinar la temperatura de degradación de los polímeros cuando ya han sido funcionalizados y entonces establecer las condiciones de mezclado.

d) Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) con el cual podemos observar el cambio en la temperatura de transición vítrea (T_g) al funcionalizar los polímeros.

ii) Técnicas de caracterización que se realizan a los productos modificados :

e) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para ver qué tipo de morfología se obtuvo en la fase discreta.

iii) Pruebas mecánicas

f) Pruebas Mecánicas del Material, esto incluye resistencia a la ruptura, resistencia la impacto, análisis de fractura, pruebas de cedencia y obtención del módulo de Young.

En la sección I.2.3 se determinó que éstos polímeros son incompatibles. Además de este resultado, podemos ver que la estructura química del diacetato de celulosa no facilita la interacción con el polibutadieno ya que esto provocaría la formación de puentes de hidrógeno entre los dos polímeros haciendo esta mezcla altamente polar. Con base en lo anterior se funcionalizaron tanto el diacetato de celulosa como el polibutadieno, obteniendose dos diferentes tipos de materiales: PBD-DACf y PBDf-DAC. La caracterización morfológica se realizó en ambos materiales, mientras que mecánicamente sólo fué al composito PBD-DACf.

La adhesión entre los dos polímeros es mejorada incorporando al polímero de diacetato de celulosa (DAC) un grupo funcional de doble ligadura (cloruro de meta-acriloílo) que esterifica al hidroxilo primario para que así esta doble ligadura puede reaccionar con la doble ligadura del polibutadieno mediante una reacción de adición.

En el caso del polibutadieno (PBD) se requiere un grupo funcional de doble ligadura (anhídrido maleíco) que reaccione con la doble ligadura del PBD, para que posteriormente esterifique al hidroxilo primario del DAC.

Para tal propósito se realizan los siguientes experimentos:

I.4 FUNCIONALIZACION DEL DIACETATO DE CELULOSA

Se funcionaliza el diacetato de celulosa (Aldrich Co.) esterificando su hidroxilo primario con el grupo funcional cloruro de meta-acriloílo (Clma), usando como catalizador el hidruro de sodio (NaH) y como inhibidor el 1,3-dinitrobenceno, como se muestra en la figura I.1.

I.4.1 PURIFICACION DEL REACTIVO Y SOLVENTE

i) Purificación del solvente cloruro de metileno (CH_2Cl_2).

Se purificó el cloruro de metileno agregando ácido sulfúrico concentrado y separarando en dos fases: la orgánica y la inorgánica. La fase orgánica posteriormente se lava con una solución acuosa de bicarbonato de sodio al 5% en peso, hasta eliminar el CO_2. Se vuelven a separar las fases y posteriormente se lava con agua destilada, secando con cloruro de calcio ($CaCl_2$).

Posteriormente se reflujó con hidruro de calcio (CaH_2) y se destiló a presión atmosférica. La temperatura de destilado fue de 32°C. Una vez destilado se guardó en un recipiente color ámbar con malla molecular de 4A.

ii) Purificación del monómero cloruro de meta-acriloílo ($H_2C=C(CH_3)COCl$).

Se purifica por medio de una destilación en presencia de hidruro de calcio (CaH_2) para secarlo; para prevenir que polimerizara se le añadió 1,3-dinitrobenceno como inhibidor en la proporción 2:0.2 con respecto al cloruro de meta- acriloílo. Esta destilación es llevada a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 63°C, recogiendo el destilado en baño de 10°C

I.4.2 FUNCIONALIZACION DEL DAC CON EL MONOMERO

i) La reacción del DAC con cloruro de meta-acriloílo (Clma) se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno.

Se disuelve el DAC agregandolo lentamente al cloruro de metileno manteniéndose una temperatura entre 0 y 10°C; posteriormente ésta solución se hace reaccionar con NaH (el cual ha sido lavado previamente con CH_2Cl_2).

Después esta mezcla es calentada a 30°C hasta eliminar el hidrógeno gas de la solución; entonces cuando la mezcla ha dejado de burbujear es enfriada hasta -10°C.

Posteriormente ya la mezcla homogeneizada, se añade el inhibidor 1,3-dinitrobenceno; luego se inyecta el monómero cloruro de meta-acriloílo (Clma) con una relación de 3:2 en peso con el polímero y manteniendo una temperatura no mayor a -3°C. Todo el procedimiento se realizó en presencia de una atmósfera de nitrógeno para prevenir la oxidación de los materiales. La agitación fue mecánica y constante, la temperatura se mantuvo en un rango de -3 a 0 °C durante 5 hrs. Después se le dejó reposar durante 24 horas en un baño frio de 10°C.

ii) Separación del producto de la reacción.

Posteriormente se elimina el inhibidor y el monómero que no reaccionaron mediante centrifugación. Se realizó una primera centrifugación a 10,000 rpm (1h) en donde no se separa eficientemente la solución, quedando aún muy homogénea; entonces se realiza una segunda centrifugación aumentando tanto las revoluciones por minuto como en tiempo a 15,000 rpm y 2h, en esta última centrifugación se nota muy claramente la separación de dos fases.

Entonces la fase líquida se separa y se somete a una destilación (no hasta sequedad) para eliminar el exceso de CH_2Cl_2 y concentrar la solución. A esta solución se le realizan pruebas de precipitación agregando alternativamente el no solvente mostrados en la tabla I.1.:

TABLA I.1. RESULTADOS DE PRECIPITACION PARA DAC-FUNCIONALIZADO

NO SOLVENTE	OBSERVACION A LA PARTE LIQUIDA
Etanol	P
Metanol	Pp
Heptano-agua (3:1)	Np
Agua dest.	Pp

P = precipita
Pp = parcialmente precipita
Np = no precipita

Posteriormente la fase líquida se precipita en metanol y se filtra al vacio, secando a una temperatura no mayor a 40°C.

Por otro lado, la parte sólida de la reacción se seca a 40°C. A este producto se le hacen pruebas de solubilidad con los disolventes, los resultados son mostrados en la tabla I.2.:

TABLA I.2. RESULTADOS DE SOLUBILIDAD PARA DAC-FUNCIONALIZADO

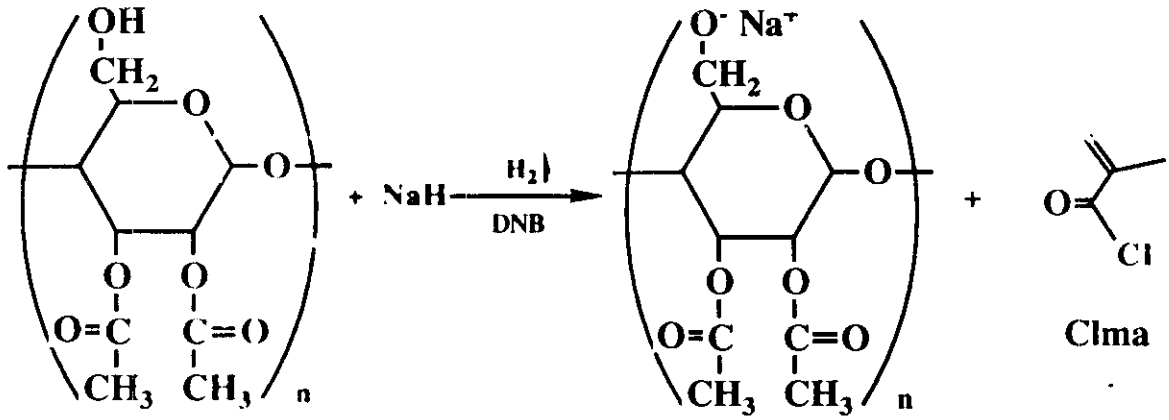
SOLVENTE	OBSERVACION A LA PARTE SOLIDA
Acetona	H
Acetona-agua(8:2)	pS
Acetona-agua(8:4)	pS
Acetato de etilo	I
Etanol	I
Metiletilcetona	I
Cloroformo	I
Tetrahidrofurano(THF)	I
Tolueno	I

I = insoluble H = hinchamiento
S = soluble pS = parcialmente soluble

De estas pruebas de solubilidad que se realizaron se puede concluir que los grupos de cloruro de meta-acriloílo se que se sustituyeron en el diacetato de celulosa, provocaron la estericidad del material y haciéndolo por tanto, insoluble en su totalidad con los solventes mostrados en la tabla I.2.

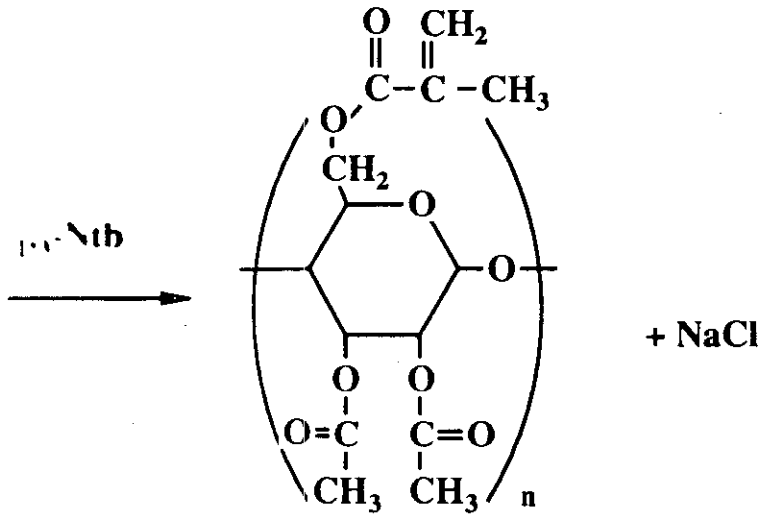
Es interesante hacer la comparación con la parte líquida de la centrifugación que es soluble en algunos solventes y por tanto esta poco sustituída con el grupo funcional (clma).

FUNCIONALIZACION DEL DIACETATO DE CELULOSA



Diacetato de Celulosa

Reacción



Diacetato de Celulosa Funcionalizado

Figura I.1 Representación de la reacción química de la funcionalización del DAC con el cloruro de mata-acriloílo.

I.5 RESULTADOS DE CARACTERIZACION DEL DIACETATO DE CELULOSA FUNCIONALIZADO

Denotemos a estos dos productos obtenidos de la funcionalización del DAC como: La PARTE 1 la cual corresponderá al DAC-funcionalizado poco sustituído y la PARTE 2 al DAC-funcionalizado muy sustituído.

A continuación se presentan algunas técnicas de caracterización realizadas a estas dos partes del DAC-funcionalizado (DACf).

PRUEBAS DE SOLUBILIDAD PARA EL DAC-FUNCIONALIZADO

En la siguiente tabla I.3 son presentados los resultados obtenidos para las pruebas de solubilidad con diferentes solventes.

TABLA I.3. RESULTADOS DE SOLUBILIDAD DE DAC-FUNCIONALIZADO

SOLVENTE	PARTE 1	PARTE 2
Tolueno	S	I
THF	S	Sw
Cloroformo	pS	I
Dicloro metano	pS	I
Acetona	Sw	I

Los análisis espectroscópicos proporcionaron los siguientes resultados:

ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO

El equipo utilizado es un FTIR Nicolet ( ) y Nicolet MX-1.

Las muestras fueron preparadas en pastillas en una mezcla con bromuro de potasio.

En la figura I.2 se muestra el espectro de FTIR para el DAC de referencia.

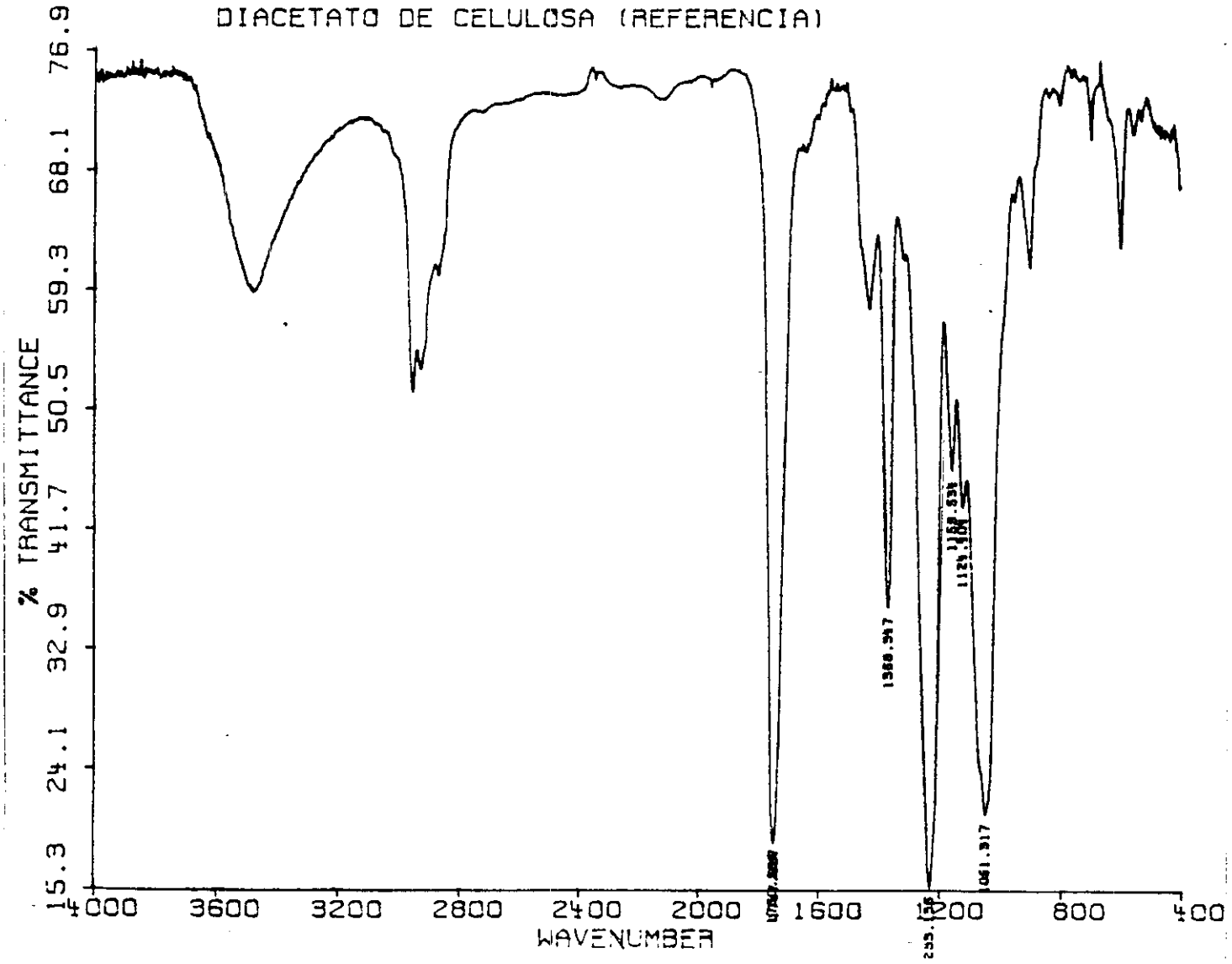


Figura I.2 Espectroscopía FTIR para el DAC sin funcionalizar (muestra referencia "Aldrich Co.")

Las figuras I.3 y I.4, muestran los espectros IR para las muestras con diferente grado de sustitución del grupo meta-acriloílo; las banda correspondientes a este grupo aparecen en 1790-1650 cm^{-1}.

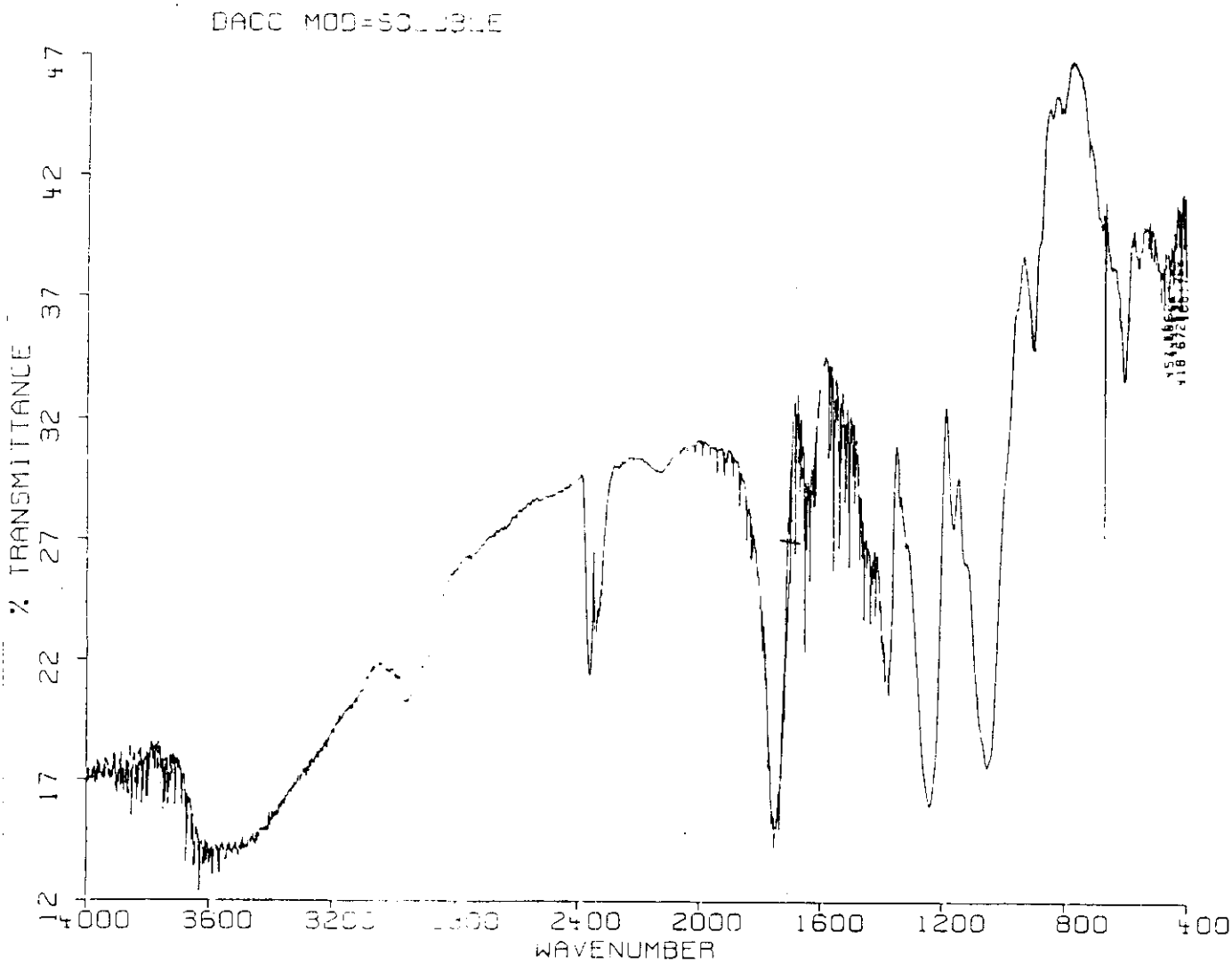


Figura I.3 Espectroscopía FTIR para el DAC funcionalizado poco sustituído

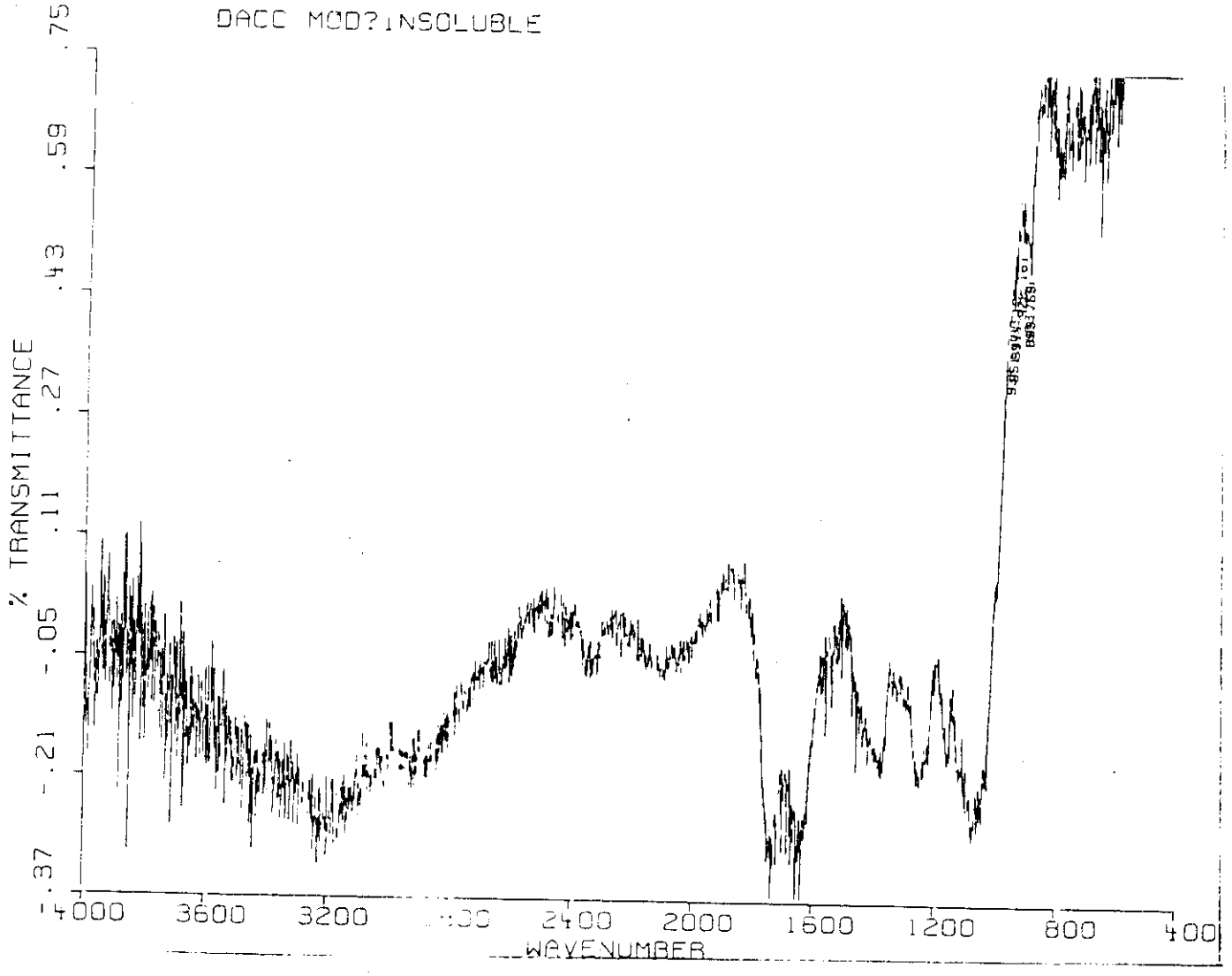


Figura I.4 Espectroscopía FTIR para DAC funcionalizado muy sustituído

ANALISIS ULTRAVIOLETA VISIBLE (U V)

El equipo usado es un espectrofotómetro UV-visible Perkin-Elmer modelo Lamda 5.

Se obtienen los espectros para el DAC de referencia y el DAC-funcionalizado poco sustituído. Para verificar la adhesión del Clma al DAC, comparando con el DAC no funcionalizado y asi poder observar los cambios después de la funcionalización. Las muestras se prepararon en una solución de concentración baja $1x10^{-3}$ g/ml y el solvente utilizado fué el THF. La muestra de DAC-funcionalizado muy sustituído no se realizó por la insolubilidad que presenta.

En la figura I.5 se muestra el espectro para el diacetato de referencia (DAC marca Aldrich).

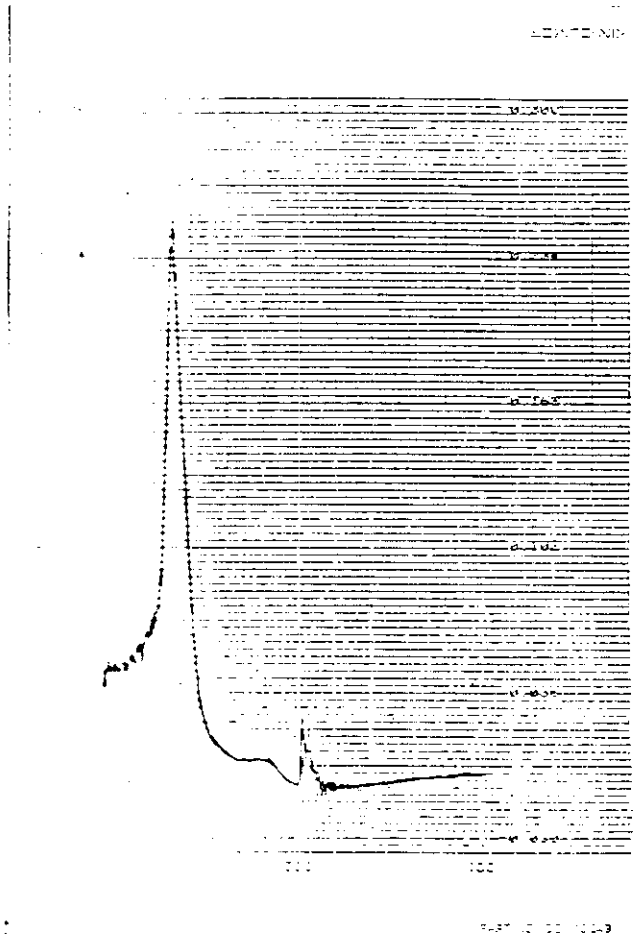


Figura I.5 Espectroscopía UV para el DAC sin funcionalizar

En la siguiente figura I.6 se muestra el espectro de UV en el cual se observa que el grupo funcional del DAC está absorbiendo en la longitud de onda 243 y 224 nm.

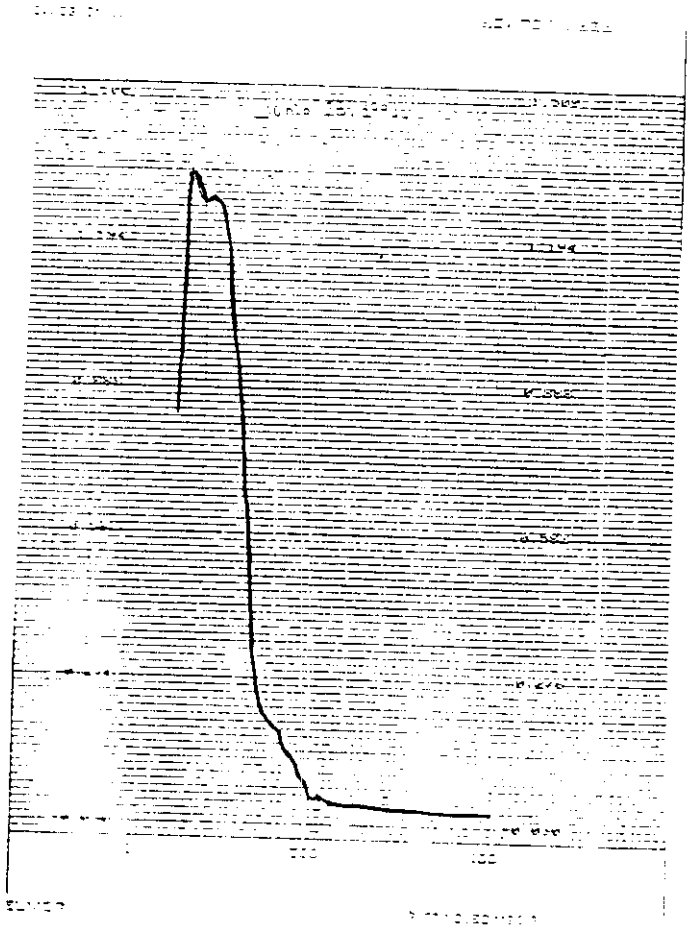


Figura I.6 Espectroscopía UV para el DAC funcionalizado poco sustituído

ANALISIS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (NMR)

En la figura I.7 se muestra el espectro NMR para el DAC funcionalizado poco sustituído, indicado un grado de sustitución de 1.3. El espectro para el DAC-funcionalizado muy sustituído no se obtuvo debido a la insolubilidad del material.

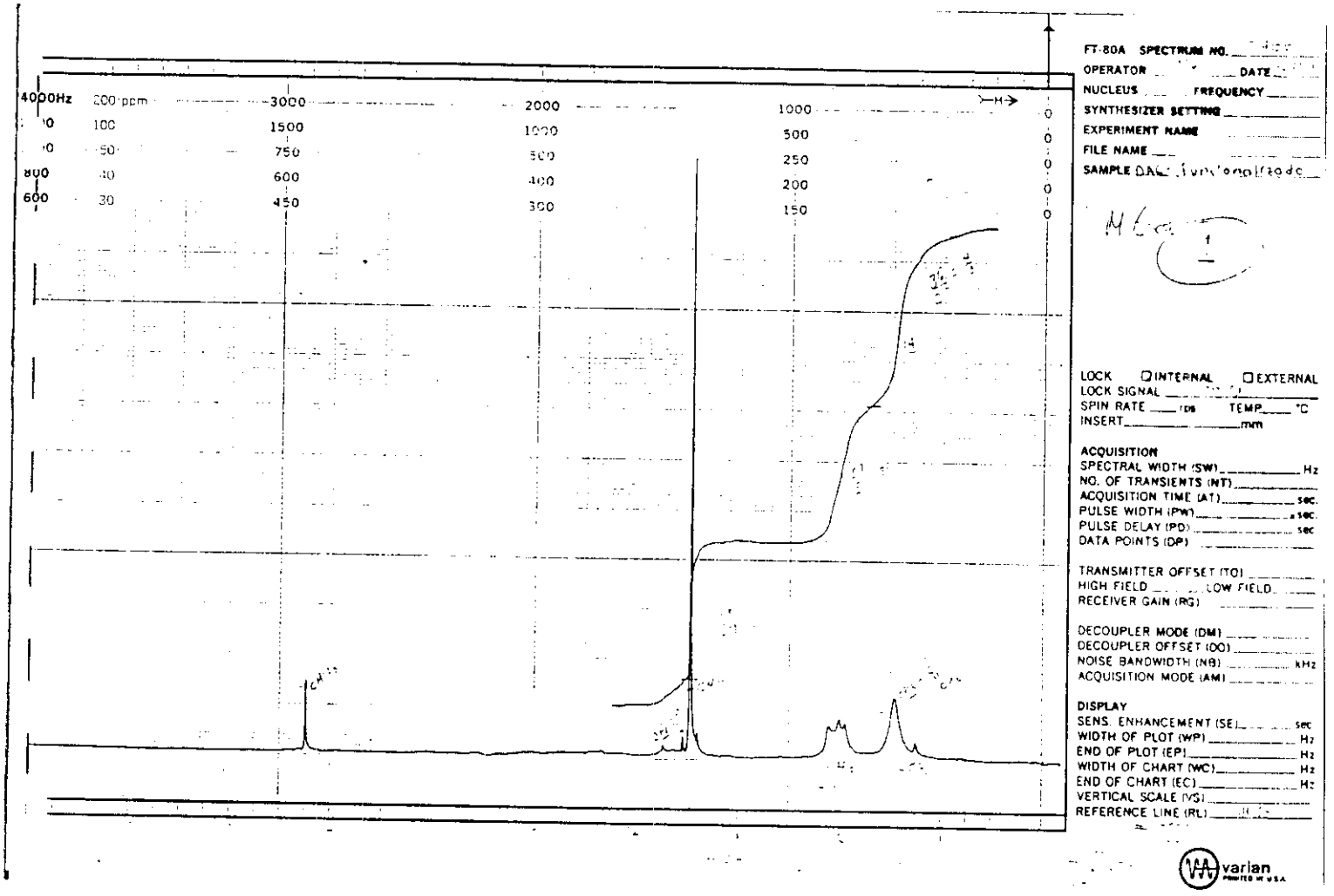


Figura I.7 Espectro NMR para el DAC-funcionalizado

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

En la figura I.8 se presenta el termograma que muestra como la masa de la muestra cambia con la temperatura. De aquí puede verse que la temperatura de degradación de la muestra es de 250°C.

Con este análisis podemos conocer la temperatura máxima a la que se puede procesar el DAC-funcionalizado, es decir, se establece la cota máxima en la temperatura para el proceso de mezclado del material.

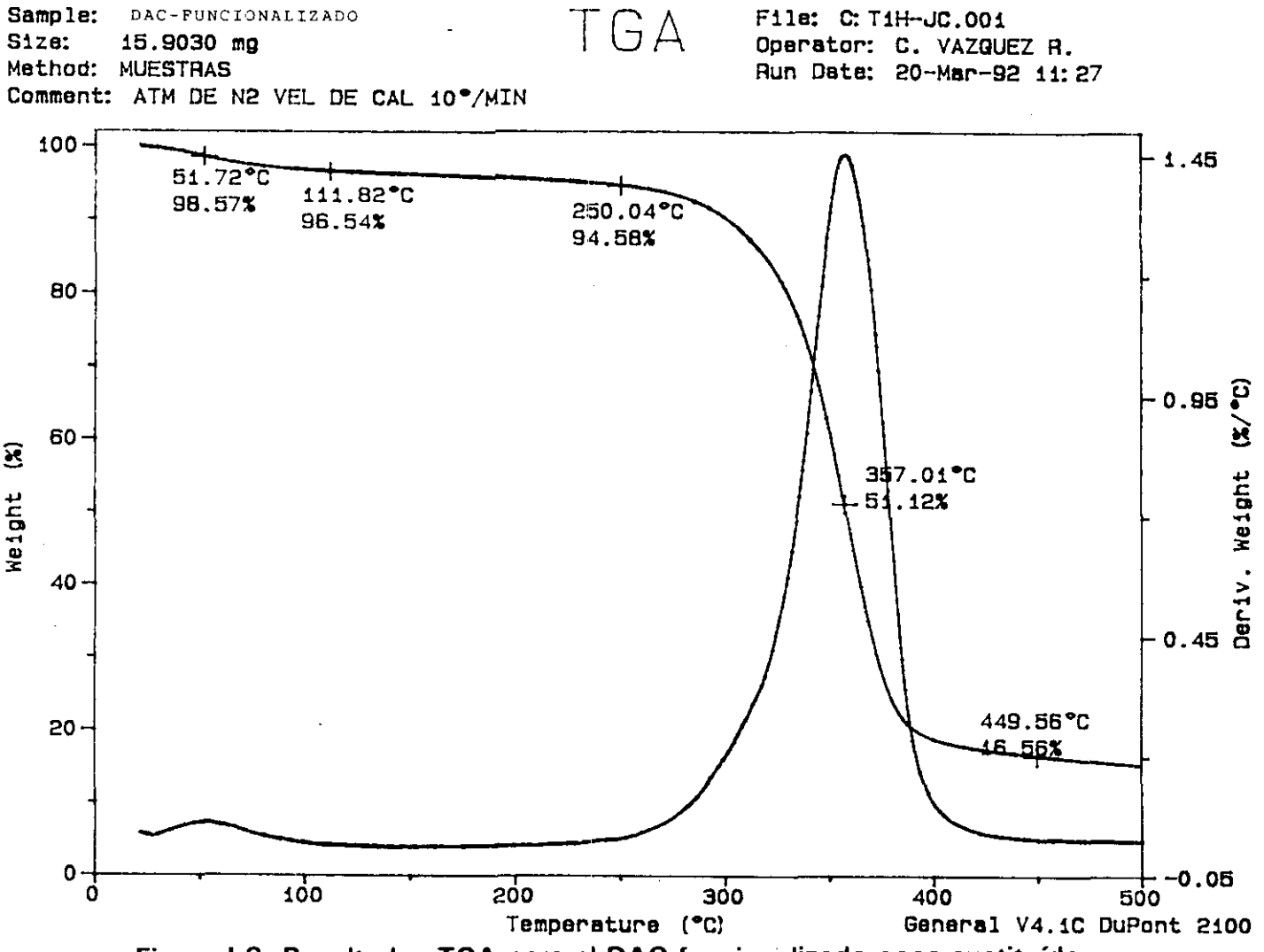


Figura I.8 Resultados TGA para el DAC-funcionalizado poco sustituído

ANALISIS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En la figura I.9 se muestra el termograma DSC. A partir de este análisis se obtiene que la temperatura de transición vítrea para el DAC-funcionalizado la cual es de 213°C, cuando la del DAC sin funcioalizar es de 187°C. Este cambio es debido a la presencia del grupo funcional meta-acriloílo.

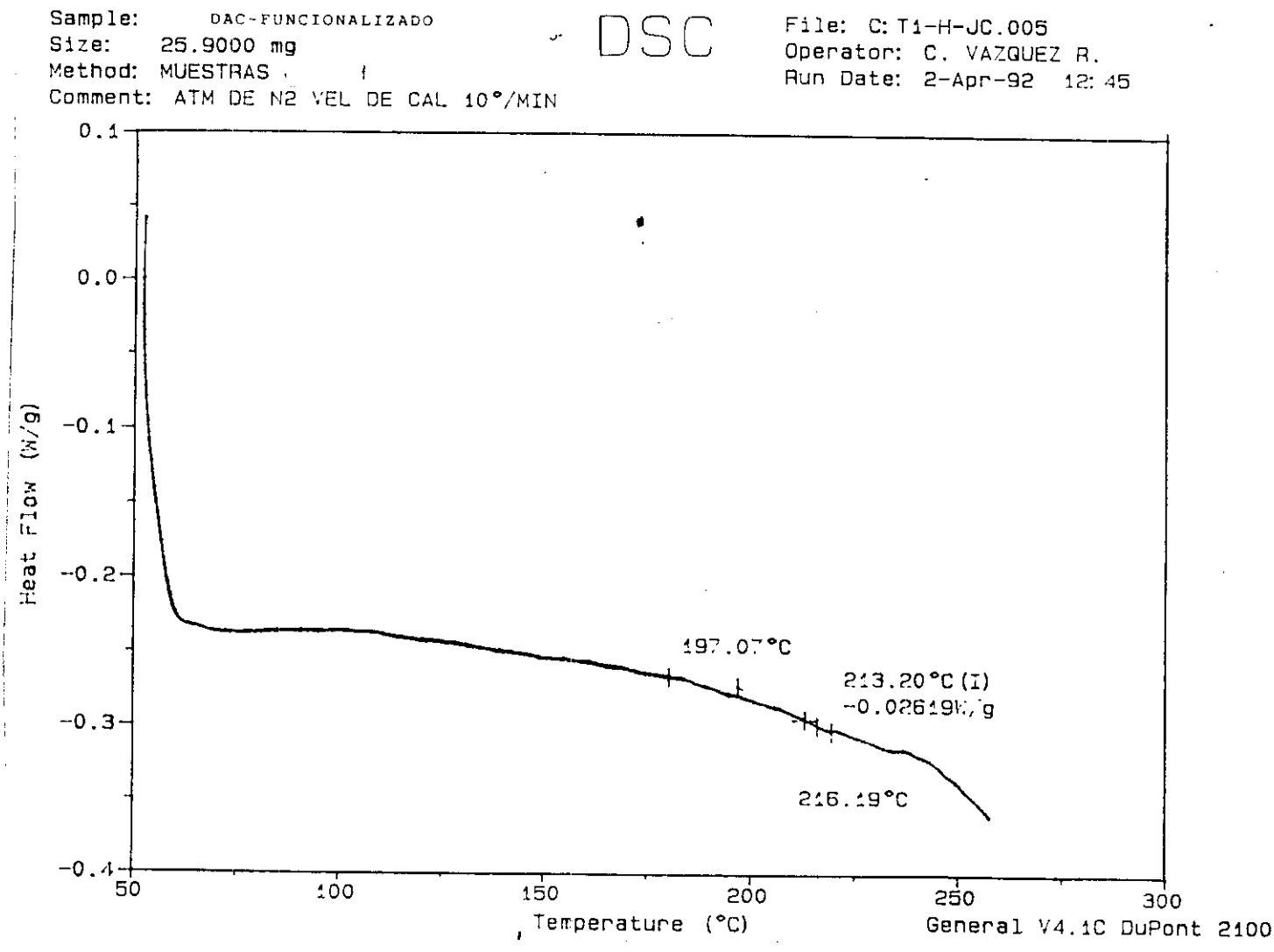


Figura I.9 Resultados DSC para el DAC-funcionalizado poco sustituído

Una vez funcionalizado y caracterizado el DAC se obtiene el material compuesto el cual es caracterizado morfológica y mecánicamente.

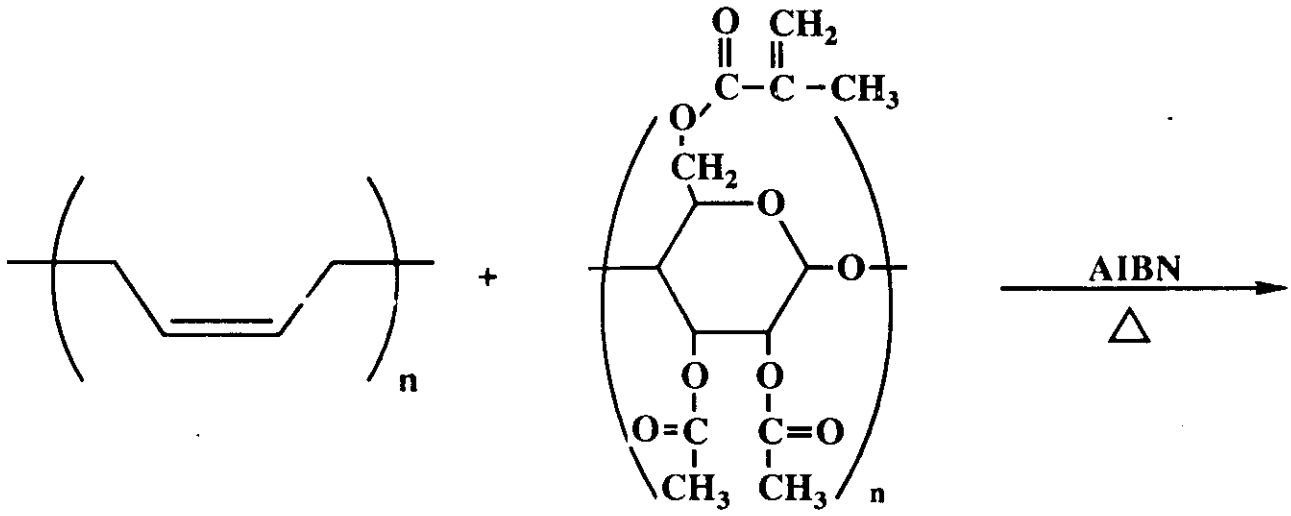
I.6 MODIFICACION DEL POLIBUTADIENO CON DAC FUNCIONALIZADO

La modificación se lleva a cabo provocando un enlace químico entre los dos polímeros, mediante una reacción de adición entre la doble ligadura del DAC funcionalizado (contenida en el grupo Clma sustituyente) y la doble ligadura del polibutadieno. El iniciador utilizado es el 2,2´-azo-isobutilnitrilo, AIBN, figura I.10.

La mezcla fué obtenida en solución, teniendo como solvente común para los polímeros el tolueno y una temperatura máxima de proceso de 96°C. La solución se lleva a reflujo durante 6 hrs con agitación constante. Posteriormente es recolectada en moldes planos y se preparan placas, y se cortan las probetas para determinar las propiedades mecánicas del composito.

El rango de composición en el que obtuvieron estos compositos fué de 5 a 30% en peso de DAC-funcionalizado.

MODIFICACION DEL POLIBUTADIENO



Polibutadieno **DAC-F**

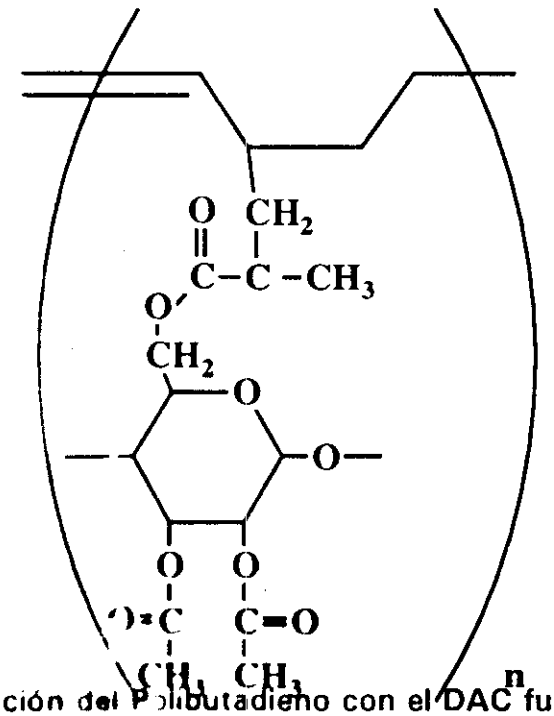


Figura I.10 Reacción del Polibutadieno con el DAC funcionalizado

I.7 FUNCIONALIZACION DEL POLIBUTADIENO

Se funcionaliza[9] mediante una reacción de adición desplazando la doble ligadura del polibutadieno con la del grupo funcional anhídrido maléico (Am). *Posteriormente se modifica* el PBD-funcionalizado con el DAC, esterificando la doble ligadura contenida en grupo funcional (anhídrido maleíco) con el hidroxilo primario del DAC.

I.7.1 PURIFICACION DE SOLVENTE Y POLIMERO

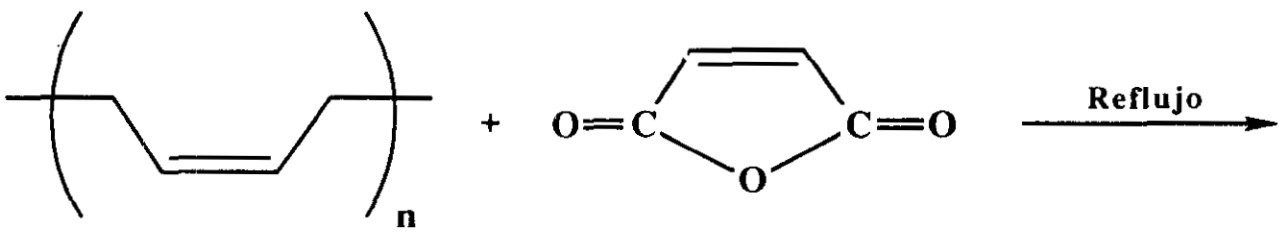
i) La purificación del anhídrido maléico se realiza por sublimación en un tubo de Thiele.

ii) La purificación del polibutadieno se realiza disolviendo el polibutadieno en benceno y precipitando la solución en acetona. Luego es secado al vacío a una temperatura menor de 70°C.

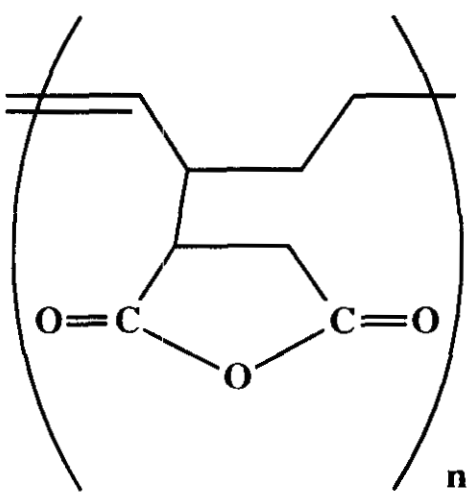
I.7.2 FUNCIONALIZACION DEL POLIBUTADIENO CON ANHIDRIDO MALEICO

i) Para llevar a cabo la reacción de adición del Polibutadieno y el Am se disuelve en la proporción 1:4 de PBD y Am en benceno; la reacción de adición se lleva a cabo a reflujo durante 24 h. Posteriormente se elimina el exceso de benceno por destilación y el residuo se lava con agua destilada para eliminar el Am residual. El producto se precipita en acetona. Este producto se filtra al vacío y se seca a una temperatura menor de 40°C, figura I.11.

FUNCIONALIZACION DEL POLIBUTADIENO



Polibutadieno **Anhídrido Maleíco**



Polibuadieno Funcionalizado

Figura I.11 Representacion de la reacción química de la funcionalización del polibutadieno (PBD) con el anhídrido maléico.

I.8 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DEL POLIBUTADIENO FUNCIONALIZADO

Se utilizan varias técnicas para la caracterización del PBD-funcionalizado, entre estas se encuentran: pruebas de solubilidad, infrarojo, ultravioleta, resonancia magnética, análisis termogravimétrico y análisis calorimétrico.

Los resultados de las pruebas de solubilidad para el polibutadieno funcionalizado son los siguientes :

PRUEBAS DE SOLUBILIDAD

TABLA I.4. RESULTADOS DE SOLUBILIDAD PARA EL PB-FUNCIONALIZADO

SOLVENTE	POLIBUTADIENO FUNCIONALIZADO
Tolueno	S
THF	S
Cloroformo	S
Acetona	pS
Dicloro metano	H

I = Insoluble H = Hinchamiento
S = Soluble pS = parcialmente soluble

ANALISIS DE INFRAROJO (IR)

El equipo utilizado es PERKIN-ELMER.

Las muestras fueron preparadas en solución con una concentración de $1x10^{-3}$ g/ml. El solvente fue tetrahidrofurano (THF).

En la siguiente figura I.12, se muestra el espectro del polibutadieno de referencia (S-233p donado por INSA).

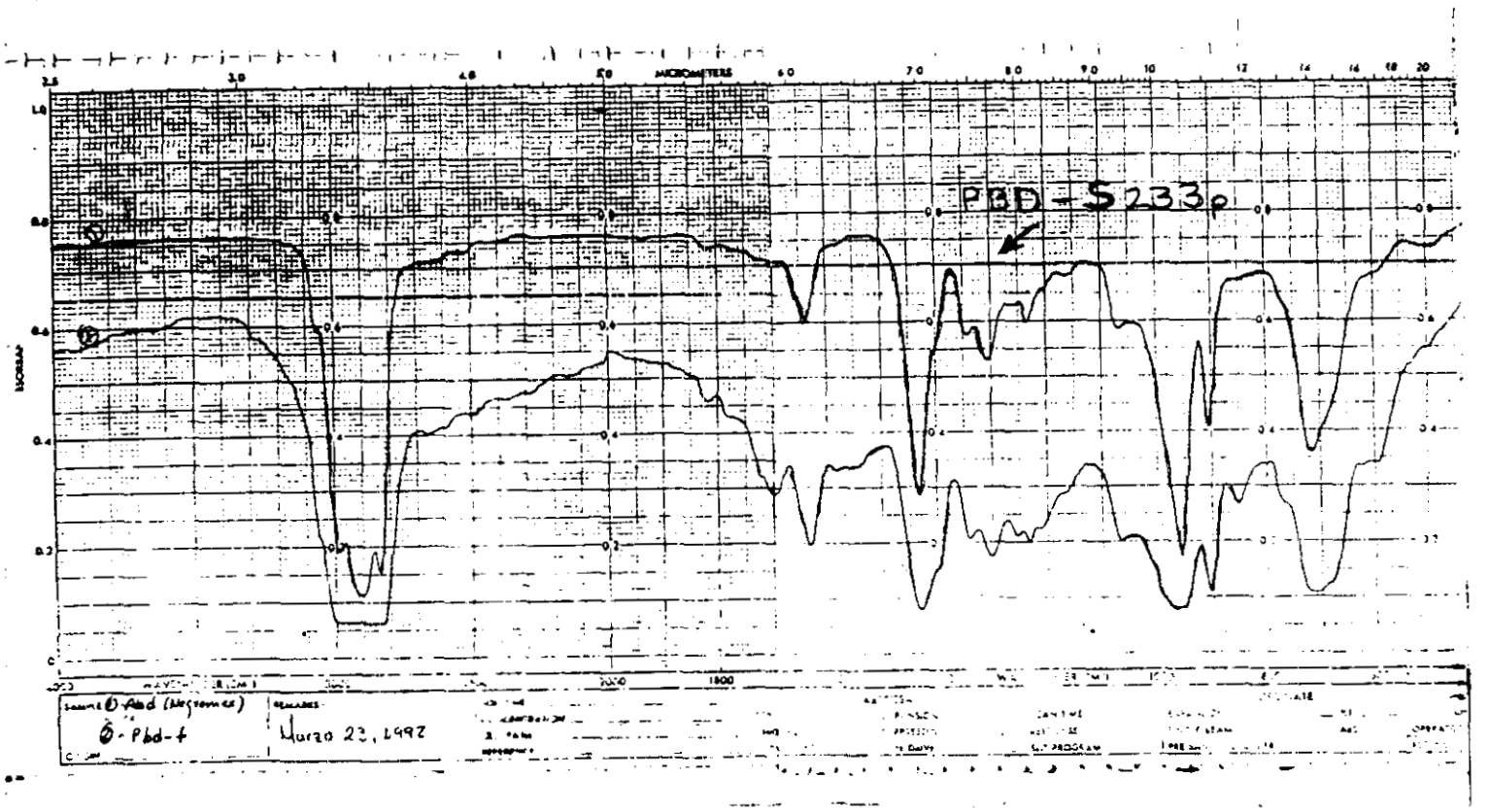


Figura I.12 Espectroscopía IR para el polibutadieno S-233p

En la siguiente figura I.13 se muestra el espectro del polibutadieno funcionalizado, donde podemos observar la banda del anhídrido maléico en 1780-1850 cm^{-1}.

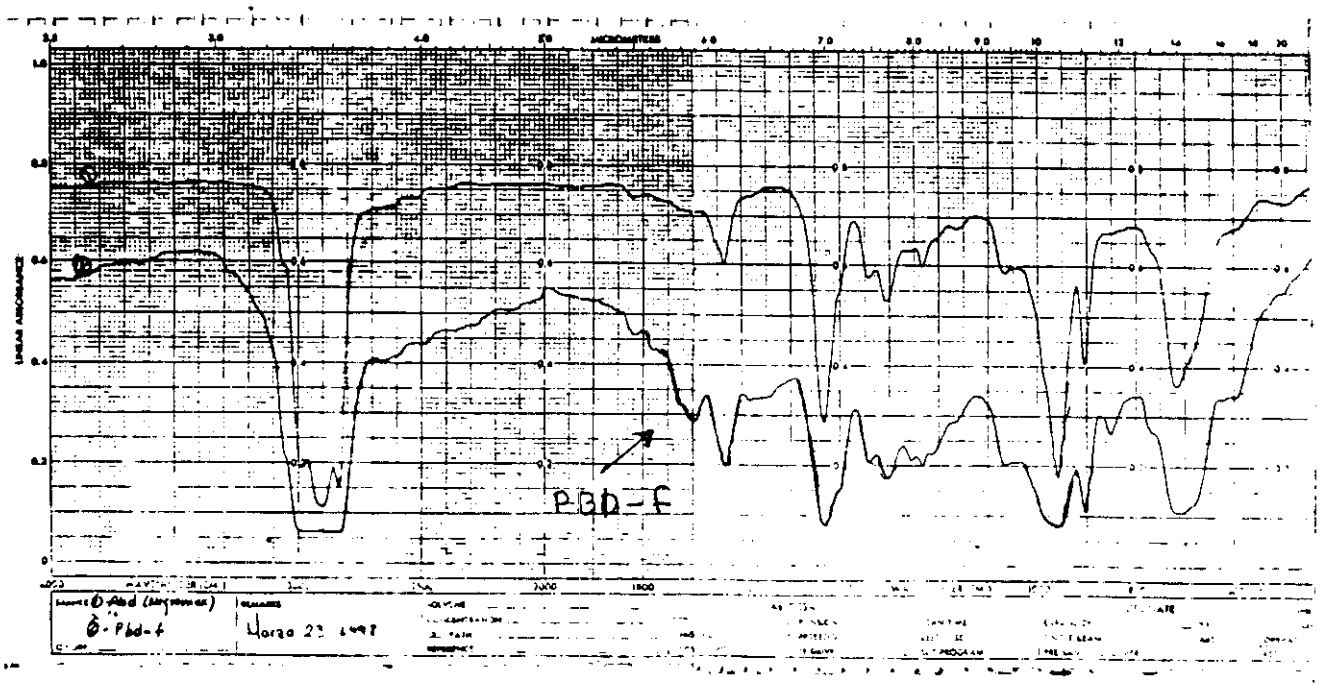


Figura I.13 Espectroscopía IR para el polibutadieno funcionalizado con anhídrido maléico.

ANALISIS ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV)

Las muestras fueron preparadas a baja concentración $1X10^{-3}$mg/ml en THF. En la figura I.14, se muestra el espectro para el polibutadieno de referencia, en donde su banda de absorción esta en 250 nm.

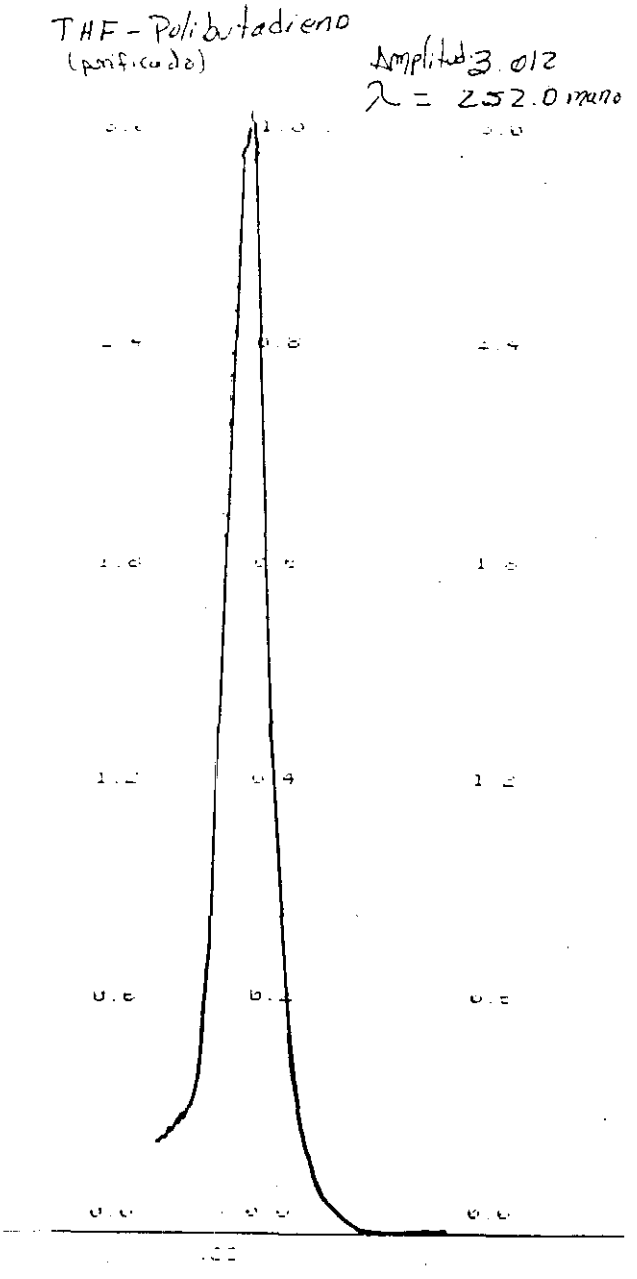


Figura I.14 Espectro UV para el polibutadieno de referencia

En la figura I.15, se muestra el espectro para el polibutadieno funcionalizado estando su banda de absorción en 286 nm, característica del grupo funcional anhídrido maléico.

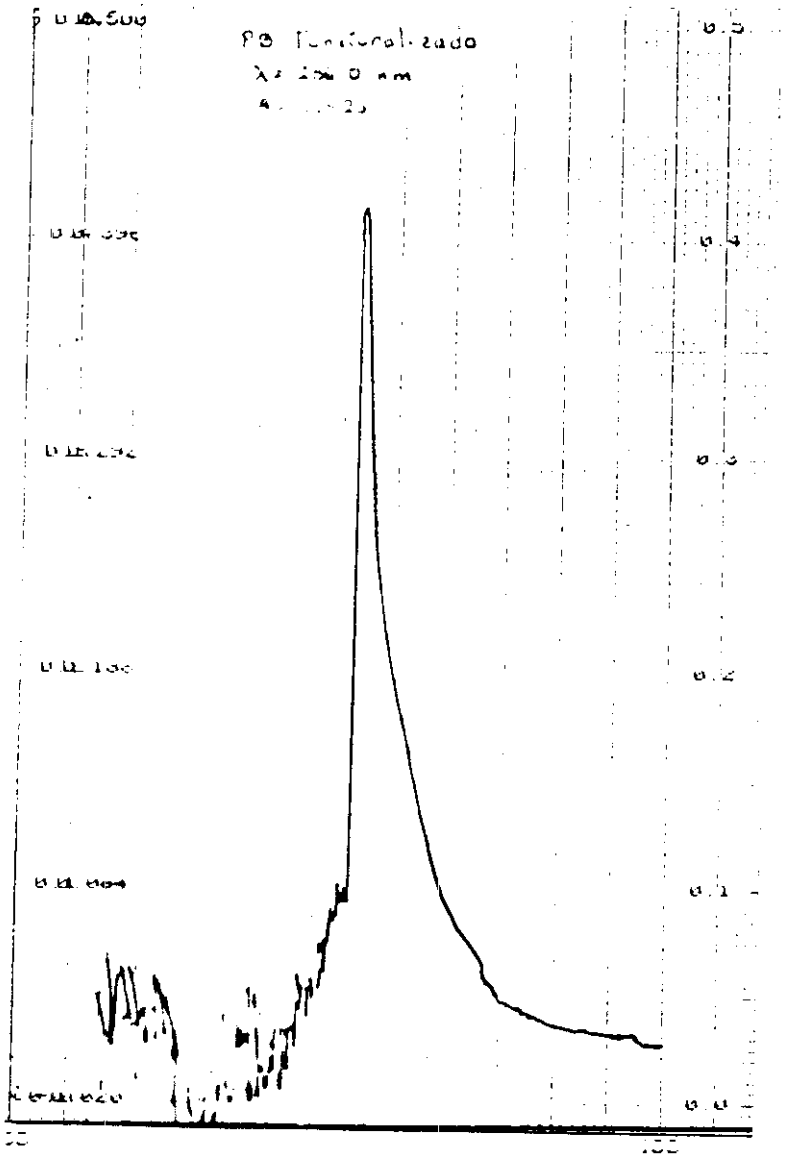


Figura I.15 Espectro de UV para el polibutadieno funcionalizado

ANALISIS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

las muestras fueron preparadas a una concentración de $1x10^{-3}$mg/ml en cloroformo deuterado.

Gaylord, Metha, et. al.[10] mencinan que es dificil medir el grado de sustitución del anhídrido maleíco en el polibutadieno. En este trabajo no se logró medir cuantitativamente mediante esta técnica, sin embargo se obtuvo el espectro y se logra detectar el grupo funcional en él, ya que en el espectro sólo aparece la señal del anhídrido maléico pero no se logra cuantificarlo, por tanto se infiere que su grado de sustitución es bajo. En la figura I.16 se presenta su espectro.

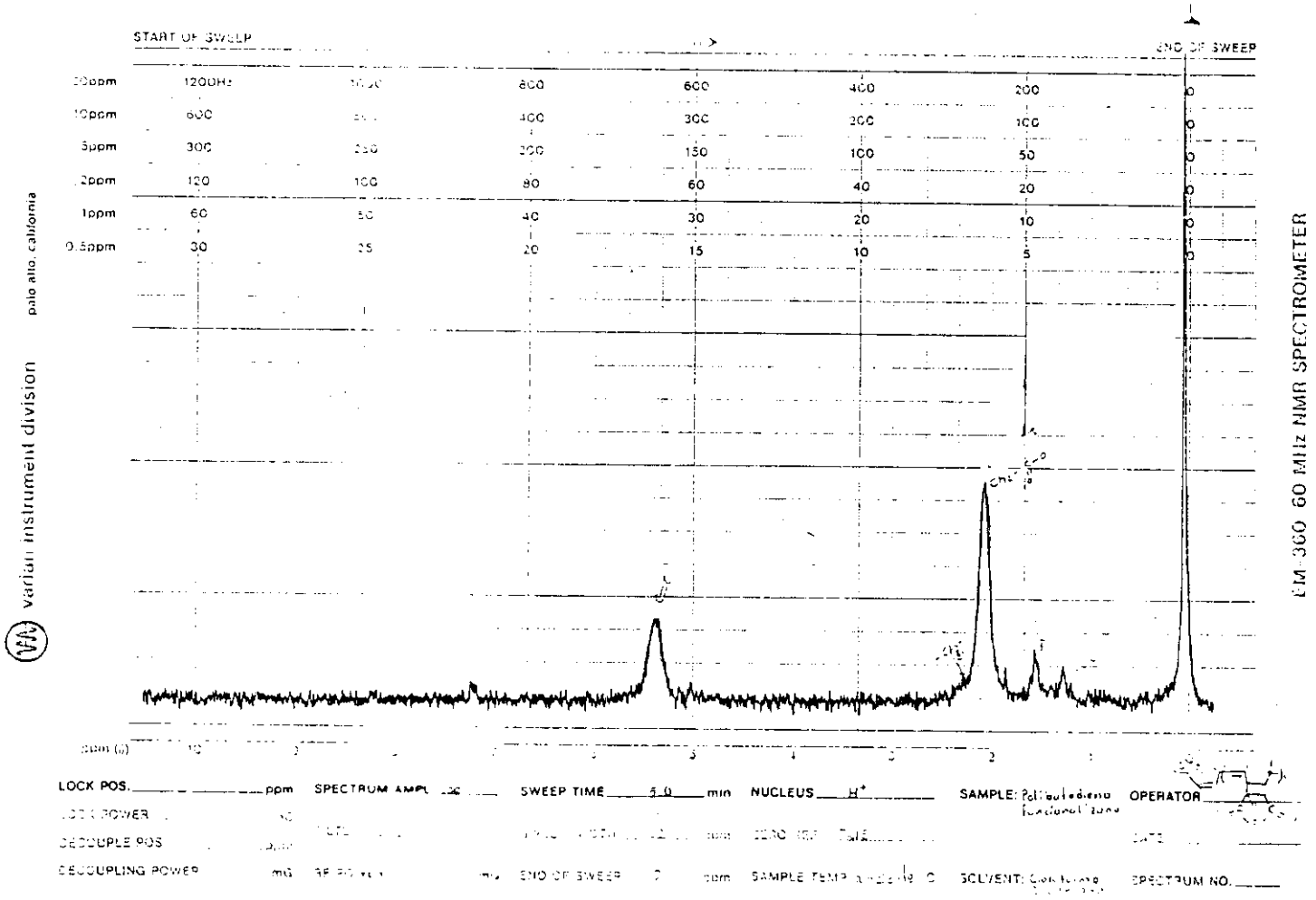


Figura I.16 Espectro NMR para el polibutadieno funcionalizado

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

Mediante este análisis se puede determinar la temperatura de degradación de la muestra para obtener las condiciones de mezclado; esta temperatura de degradación es de 240°C, figura I.17.

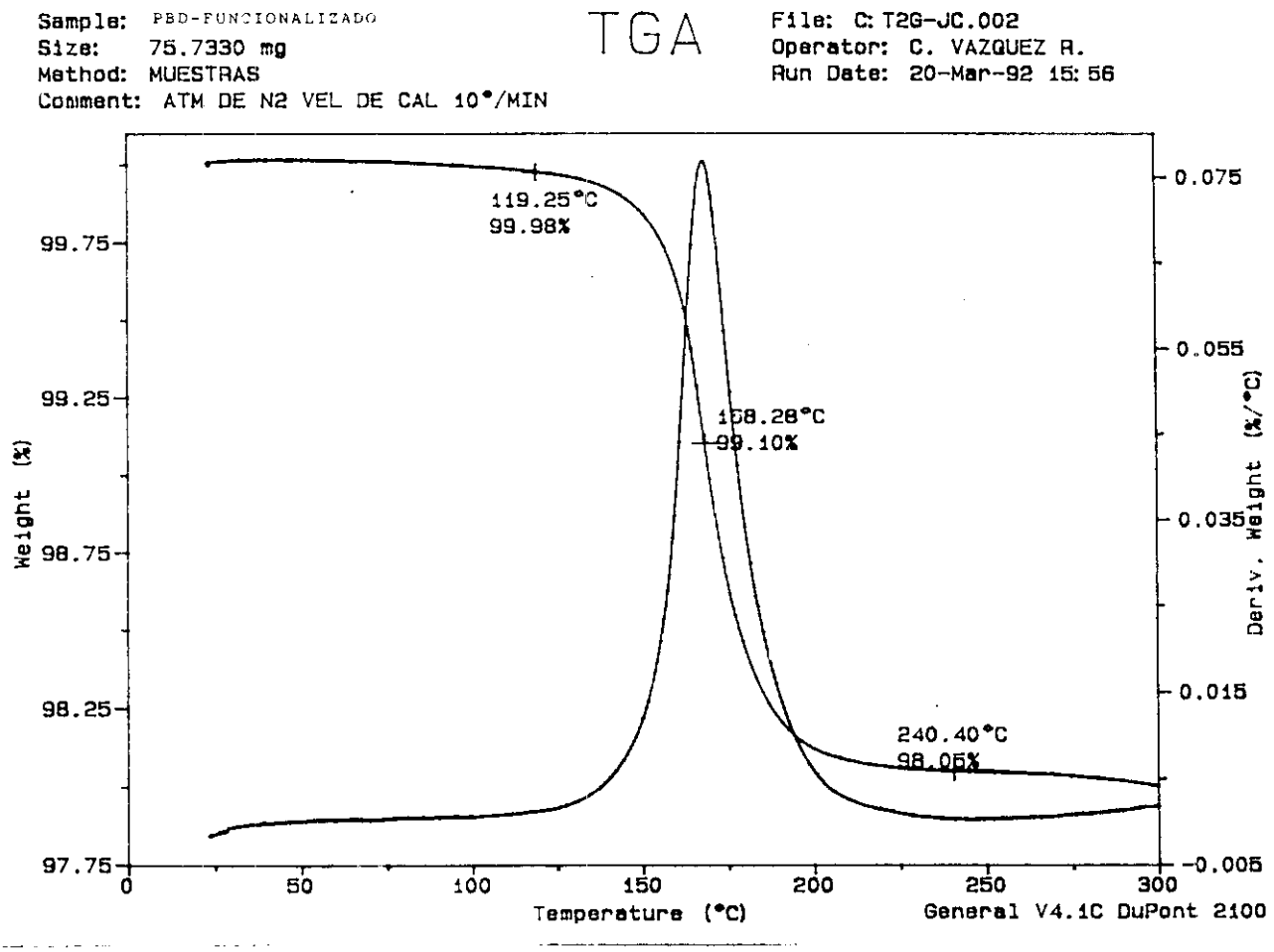


Figura I.17 Resultado TGA para el polibutadieno funcionalizado

ANALISIS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Por medio de esta técnica podemos conocer la temperatura de transición vítrea para el polímero funcionalizado siendo esta de -88.26°C, mientras que la del polibutadieno sin funcionalizar es -98 a -102 °C [5]. De la misma manera que anteriormente, el cambio de temperatura indica la presencia del grupo funcional, figura I.18.

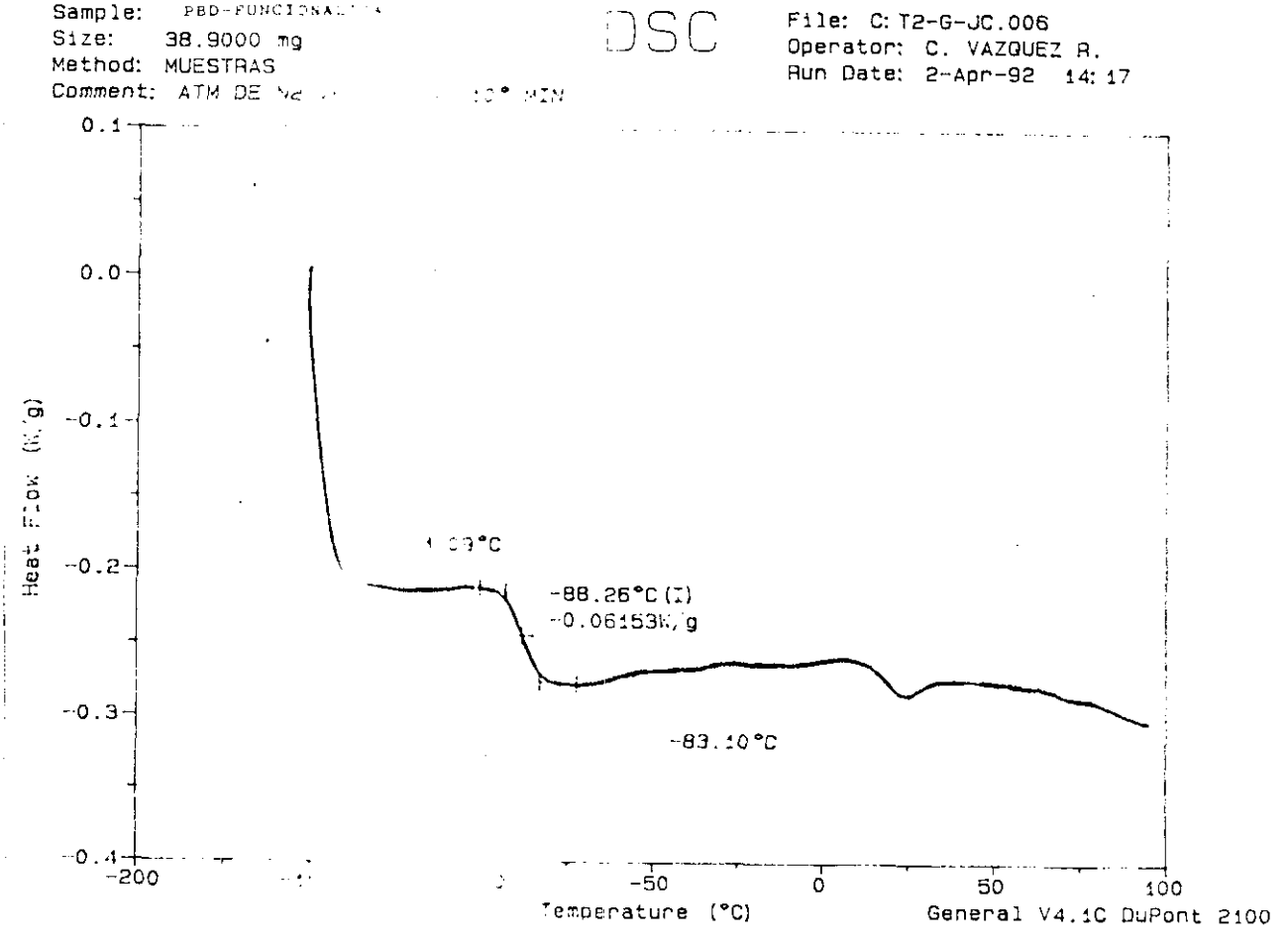


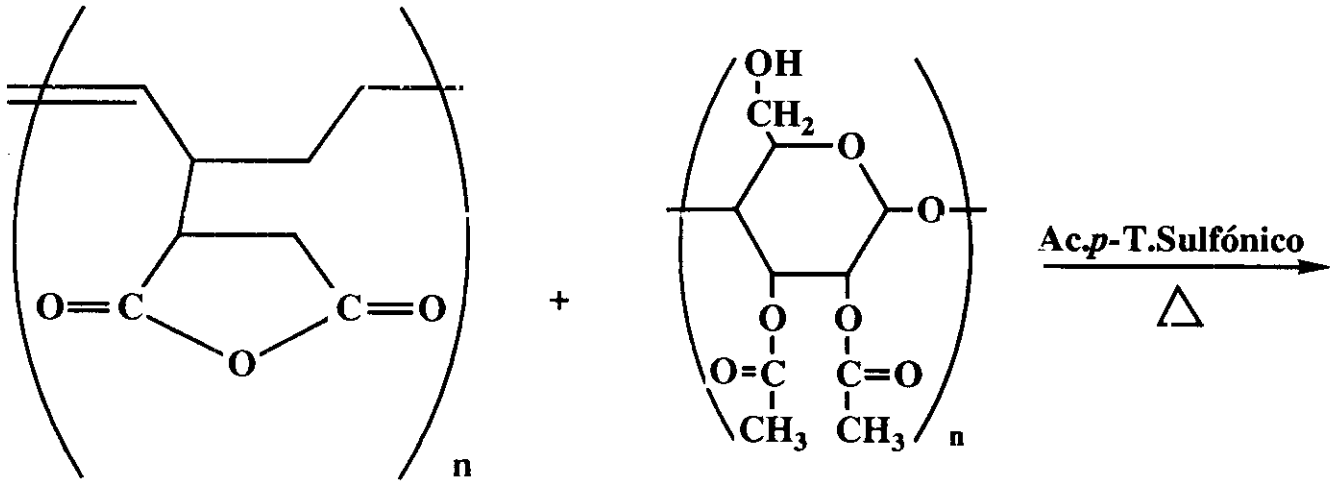
Figura I.18 Resultado DSC para el polibutadieno funcionalizado

I.9 MODIFICACION DEL POLIBUTADIENO FUNCIONALIZADO CON EL DAC

La modificación se lleva a cabo esterificando el hidroxilo primario del DAC con el doble enlace del anhídrido maléico unido ya al polibutadieno, usando como catalizador el ácido para-toluen sulfónico (ver figura I.19).

Las proporciones en peso para las mezclas fueron de 0-30% y 70-90%. La mezcla es obtenida en solución de tolueno, mediante un reflujo de 8 horas con agitación constante y una temperatura de 96°C. Posteriormente se evapora el solvente, en una campana de extracción. Estas muestras no se prepararon en placas dado que no se determinarán sus propiedades mecánicas, pero si se caracterizaron morfológicamente.

MODIFICACION DEL POLIBUTADIENO



Polibutadieno Funcionalizado

Diacetato de Celulosa

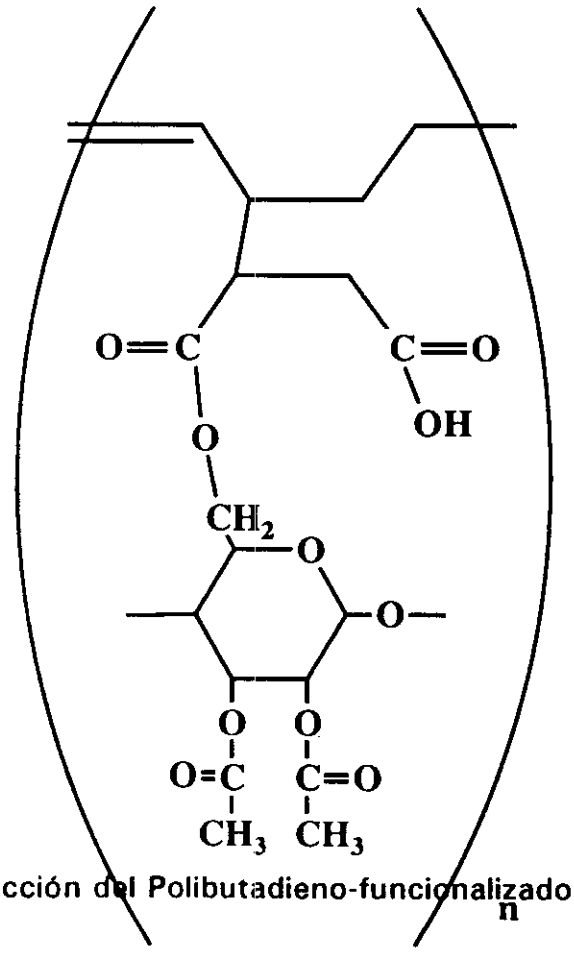


Figura I.19 Reacción del Polibutadieno-funcionalizado con DAC

CAPITULO DOS

CARACTERIZACION MORFOLOGICA DEL COMPOSITO: POLIBUTADIENO-DIACETATO DE CELULOSA

II.1 GENERALIDADES

Los materiales compuestos son una clase novedosa de materiales modernos que combinan más de una propiedad en un solo material. Los compositos estan formados de dos o más materiales diferentes que forman regiones lo suficientemente grandes para ser consideradas continuas (generalmente con tamaños entre 10 y 1000 nm en el caso de compositos de base polimérica) y las cuales estan fuertemente unidas en sus interfases. Existen muchas clases de materiales compuestos entre ellas estan el concreto, las aleaciones, los hules reforzados, etc. En años pasados se ha dedicado mucho tiempo a estudiar como las propiedades mecánicas de estos materiales son afectadas por la estructura, la fracción volumétrica y la morfología de la fase discreta del composito.

Anteriormente la forma tradicional de obtener propiedades mecánicas era por métodos experimentales, actualmente el procedimiento es analizar las características micro y mesoscópicas de los materiales disponibles y a partir de esta información predecir su comportamiento mecánico. En particular los materiales compuestos de base polimérica llaman la atención no solo por sus aplicaciones tecnológicas inmediatas, sino también por su versatilidad en términos de composiciones y microestructuras que estos materiales ofrecen; de hecho las mezclas de polímeros inmiscibles forman ahora los nuevos materiales, obteniéndose mejores propiedades que las de los materiales originales. Más aún, debido a sus interesantes propiedades mecánicas los elastómeros (o hules) son ampliamente usados en la fabricación de compositos.

Por otro lado el producir materiales poliméricos biodegradables representa no solamente un atractivo campo de investigación, sino también una necesidad ecológica mundial actual. De acuerdo con lo anterior, el presente capítulo consiste en la preparación y caracterización morfológica de materiales elastoméricos modificados químicamente. El agente modificador como ya se mencionó en el capítulo anterior, es un polímero natural biodegradable, lo cual se espera ayude a producir un material con mejores propiedades mecánicas y que además satisfaga criterios ecológicos.

Las propiedades mecánicas dependen fuertemente, como ya se ha mencionado, de la morfología del material, del tamaño y la forma de los microdominios mesomórficos, así como de la fracción volumen. Estos factores controlan casi en su totalidad las propiedades físicas del material. El tamaño y la forma de los dominios dependen, entre otras cosas, de la morfología de la cadena (la cual depende a su vez del peso molecular) y de los efectos de segregación de ambas especies poliméricas. Por esto el principal interés es el estudio de la morfología de la fase discreta en el composito.

También el proceso de mezclado es un factor importante en este estudio ya que si el mezclado es llevado a cabo en solución, todos los esfuerzos internos son eliminados generándose un material con una morfología que está en equilibrio. La mayoría de los materiales fueron preparados en solución para evitar los efectos de mezclado mecánico. De esta manera sólo es controlada la composición química.

II.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA[11]

El conocimiento que el hombre ha adquirido es através de sus sentidos, estos tienen en ocasiones ciertas limitaciones, y por lo tanto tiene el hombre la necesidad de crear instrumentos especializados, para poder estudiar y comprender el mundo que le rodea.

En el caso particular de la vista, el ojo humano tiene la capacidad de resolución de 0.1 mm, lo cual impide al hombre se percate de un gran número de fenómenos y estructuras que pertenecen al mundo microscópico.

Los microscopios son instrumentos que nos permiten observar el dominio de lo muy pequeño, existen una gran variedad de ellos, que van desde los microscópios ópticos que utilizan de iluminación la luz visible hasta los que se basan en comportamientos cuánticos de la materia (principio de De Broglie) como los microscopios electrónicos y de emisión de campo iónico.

El desarrollo de las técnicas de microscopía a través de la historia, es paralelo al desarrollo de la ciencia, es así como el desarrollo de las técnicas de microscopía óptica han pasado de la simple observación hasta las modernas técnicas de microscopía de contraste de fase, en la que se tiene la ventaja de enfocar a diferentes niveles de profundidad simultáneamente, observando imágenes de forma tridimencional sin embargo, el límite de resolución en este tipo de equipos es de 1 μm , por lo que otro tipo de desarrollo ha conducido al empleo de microscópicos electrónicos en los que la resolución puede llegar hasta el orden de 1Å (10,000Å veces mayor que la del microscópio óptico).

Existen otros tipos de técnicas de microscopía como las de emisión de campo iónico en las que se utiliza como muestra y fuente de emisión de campo una punta de un metal refractario (de diámetro menor o igual a 10 nm) y en la cual se pueden observar incluso átomos, sin embargo, por las características de la muestra-fuente de emisión de campo, esta técnica está limitada para el estudio de metales refractarios.

Así, las técnicas de microscopía electrónica son las que nos permiten el estudio de una gran variedad de materiales con una buena resolución y por ello sus capacidades de análisis son una fuente inagotable de investigación y desarrollo. Cada una de ellas resulta ser más conveniente bajo determinadas condiciones de operación dependiendo del tipo y preparación de la muestra, medio ambiente en que se realiza el análisis, resolución y profundidad del campo, etc. Para un gran número de aplicaciones, la resolución es uno de los parámetros más importantes a considerar; para otras aplicaciones, en especial aquellas relacionadas con la ingeniería, el volumen total de medición es principalmente importante (o sea representatividad).

II.2.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

El microscópio electrónico de barrido, no es un microscópio electrónico en el sentido de que no produce un alargamiento de las imagenes por medio de lentes electromagnéticas en analogía con la óptica de luz visible. Es llamado microscópio electrónico, ya que produce una muy alta amplificación de la imagen por medio de electrones.

El princio del microscópio es mostrado en la figura II.1, donde primero un haz de electrones es producido por un cañon electrónico tal como un microscópio electrónico transmición y es enfocado en un punto de la superficie de la muestra por dos lentes condensadoras.

Entre la dos lentes condensadoras, existe una lente extra con lo que se corrige el astigmatismo. La segunda lente condensadora es ocacionalmente llamada lente objetiva. El punto esencial, es que es posible enfocar el haz a un diámetro extraordinariamente pequeño de solo 10 a 20 nm (comparado con aproximadamente 100 nm = 0.1 μm para un haz de 5 μm para un microscópio de transmisión ordinario). En la segunda lente condensadora, en algunos diseños, por debajo del condensador dos parejas de bobinas de barrido se localizan, los cuales modulan el enfoque del haz para que este barra una región cuadrada de la superficie de la muestra; de la misma manera que el barrido de una cámara de televisión. El haz enfocado produce electrones secundarios de esa parte de la muestra en la cual se ha impactado en ese momento. Estos electrones son detectados y colectados por un detector electrónico, el cual se encuentra localizado por encima y por uno de los lados de la muestra. El detector consiste en una rejilla con un potencial de aceleración enfrente de un contador de centelleo, el cual transforma cada uno de los electrones en un flash luminoso. Una guía luminosa conduce los centelleos luminosos a un multiplicador de electrones secundarios, el cual transforma esta señal en pulsos eléctricos. Estos pulsos eléctricos son procesados por medio de un amplificador de señales y empleados para modular la brillantez del tubo de rayos catódicos (TRC) por medio de una rejilla de control. El sistema de deflexión para un haz de electrones en ese TRC, es controlado por un generador que también controla las bobinas deflectoras en la columna de barrido del microscópio.

Las áreas localizadas frente al detector aparecen con la mayor brillantez, mientras las sombras son producidas cuando se presentan protuberancias, escollos, cimas o formas similares; la emisión de electrones secundarios depende también del ángulo entre el haz de electrones primarios y la superficie de la muestra. El relieve geométrico de la muestra es por tanto, en un mapa topográfico como imagen de un TRC. La amplificación lineal en un microscópio de barrido, está dada por la relación de la longitud del barrido en el TRC (por ejemplo, 100X100nm) y la longitud de la muestra barrida (aprox. 5X5 m), por lo que es usual las amplificaciones de 20 y 20000X. Aunque este principio del microscópio de barrido ha sido conocido por 30 años, su desarrollo práctico a instrumentos comerciales se ha hecho posible, sólo después de que el enfoque a la sección del área barrida alcanza un tamaño de 15 nm o aún menor, y vino a ser practicable técnicamente hablando. La resolución es esencialmente idéntica al tamaño de la sección del área barrida, siendo algo más pobre debido a la dispersión en la muestra. El voltaje de aceleración para el haz electrónico es variable entre 5 y 50 kV, la resolución disminuye cuando el voltaje disminuye.

Dado que el haz enfocado es muy angosto, el enfoque efectivo en mantenido en un rango de profundidad preciso, consecuentemente, las imágenes resultantes tienen una extraordinaria profundidad de campo, esto es, 35 μm a 1000 amplificaciones, lo que es mucho mayor que lo producido por un microscópio de luz.

La ventaja adicional es que produce una apariencia tridimensional de las imágenes, contribuyendo a la rápida comercialización de este nuevo tipo de microscópio electrónico.

Las muestras, si son conductoras, pueden ser observadas sin preparación previa en su condición original, si la muestra en no conductora, deberá ser cubierta por una capa delgada de material conductor (oro ó carbón).

Sin embargo, esto sólo es un resumen general de la técnica empleada para el desarrollo de este capítulo ya que para un estudio más detallado se tendrá que recurrir a literatura más especializada.

II.2.2 PREPARACION DE MUESTRAS

Una de las mayores consecuencias del desarrollo de las técnicas de preparación de muestras para microscópia electrónica ha llevado a una completa revaloración de la estructura y micro-anatomía de los materiales y tejidos biológicos.

Durante los últimos 25 años se han estudiado y determinado técnicas que se aplican a determinados materiales y que a veces no son las suficientes para ciertos materiales, como son los polímeros. De aquí que se destaque la gran importancia de determinar una técnica para el estudio de la morfología de los materiales, en especifico el composito de este trabajo de investigación.

Una de las ventajas de la microscopía electrónica de barrido (SEM) es que no es difícil, en general, la preparación de las muestras a estudiar. En nuestro caso, la búsqueda de una técnica para la preparación de nuestras muestras fué dificil ya que no se encuentra literatura especializada en muestras poliméricas, además de tener un material estremadamente huloso en su mayoría.

En general la preparación de la muestra debe ser:

* Limpia de grasa, la grasa conduce a contaminar la muestra. Si la contaminación es por carbón, ésta se manifiesta presentando un sombreado en la región observada.

* Metales y carámicos pulidos a espejo.

* Escoger una área representativa para la muestra.

* Polvos y fibras, se espolvorean en un portamuestras, el cual está preparado con cinta adhesiva de doble cara.

Existen varias técnicas para la preparación de las muestras a estudiar, las cuales para la mayoría son de muestras biológicas, por tal razón sólo se menciona los principios básicos de las técnicas que sirvieron de base para la preparación de nuestras muestras del composito en estudio.

Técnicas para la preparación de muestras:

a) Deshidratación, usado en muestras biológicas

b) Secado :

i) por punto crítico
ii) por congelamiento, también para muestras biológicas

c) Recubrimiento, éste método esta basdo en la depositación de una película muy delgada de algún material conductor (que usualmente es un metal y en algunos casos carbón) sobre la muestra que usualmente es no conductora. Este recubrimiento persigue la finalidad de mejorar la imagen obtenida por el microscopio, tras la eliminación de la carga estática formada alrededor de la muestra causada por el barrido del haz electrónico (esta carga provoca distorsiones en la imagen).

d) Tinción, es utilizada para dar contraste en las muestras con el medio circunvecino, aumentando la densidad electrónica de la muestra. Esto se emplea usando principalmente sales de metales de elevado peso atómico; los átomos se depositan en o sobre las estructuras o tejidos. El aumento en el contraste es habitualmente de naturaleza general, pero puede ser altamente selectivo.

La densidad es controlada mediante la cantidad de agente de tinción depositada y por el grosor del corte. Las variaciones en contraste resultarán más por la calidad del corte que por la técnica de tinción.

Sin embargo, los plásticos o estructuras de enlace cruzado térmicamente estable, imparten un contraste tan bajo, que la tinción resulta ser esencial.

El tetraóxido de osmio (peso atómico = 190.2), constituye en sí, un colorante denso a los electrones. Otras sustancias usadas y desarrolladas durante la última década son las sales de plomo , tungsteno, molibdeno, hierro, cromo, vanadio, torio, rutenio, cobre, bismuto, uranio, plata, manganeso, mercurio y oro. De estas sales las más utilizadas son de plomo y de uranio.

e) Microtomía, esta se refiere a obtener cortes extremadamente delgados. Uno de los microtomos diseñados para este tipo de cortes y utilizado en este trabajo ha sido un ultramicrotomo.

f) Inclusión, el propósito de esta técnica es usar un material en un medio sólido tal que tenga la fuerza suficiente para poder obtener cortes finos. Idealmente los medios de inclusión requieren de las siguientes propiedades:

* Facilidad de obtención
* Uniformidad de lote a lote
* Solubilidad en agentes deshidratantes
* Baja viscosidad, como un monómero
* Polimerizado uniforme
* Pequeños cambios en volumen en la polimerización
* Facilidad de corte
* Estabilidad al haz de electrones

En general, se emplean tres tipos de medios de inclusión: las resinas epóxicas, resinas poliester y los metacrilatos. Ninguno de estos tres tipos de medios de inclusión poseen todas las características deseadas y algunas de sus propiedades pueden ser incompatibles con otras, ya que existen medios que polimerizan disminuyendo en pequeñas cantidades su volumen, pero presentan muy altas viscosidades iniciales.

g) Fijación, también utilizada para muestras biológicas.

Figura II.1 Principios del microscópio electrónico de barrido.

II.3 TECNICA PARA LA PREPARACION DE LAS MUESTRAS DEL COMPOSITO DAC-PB FUNCIONALIZADOS PARA MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

Los materiales compuestos fueron preparados por el mezclado de los componentes PBD (S-233p, INSA) y el DAC (Aldrich Co.). los cuales fueros funcionalizados previamente como se indicó en el Capítulo anterior. La tabla II.1 muestra la composición y el tipo de mezclado para los materieles que fueron caracterizados morfológicamente.

TABLA II.1. MATERIALES CARACTERIZADOS MORFOLOGICAMENTE.

Muestra	Composición	Tipo de mezclado
1	DACf (10%)	solución
2	DACf (20%)	solución
3	DACf (30%)	solución
4	DACf (90%)	solución
5	PBDf (10%)	solución
6	PBDf (90%)	solución
7	PBDf (10%)	físico
8	PBDf (15%)	físico

Para preparar las muestras que fueron observadas en el microscópio electrónico de barrido se usó la técnica de inclusión de la muestra en resina[12]. Para este propósito se usó la resina Polybed 812 (epon), ya que estas resinas epóxicas son las que poseen la mayoría de las propiedades requeridas y por tanto son las más usadas.

Esta técnica es ampliamente utilizada en microscopía electrónica de barrido (SEM) cuando la muestra no es rígida; en nuestro caso la muestra es en su mayoría hule polibutadieno, por lo que la muestra tiene una consistencia hulosa. Cuando se incluye la muestra en resina (como la polybed 812), la cual es muy rígida, es posible obtener con el microtomo cortes ultrafinos los cuales son requeridos para la técnica SEM.

La muestra es colocada en un molde especial, figura II.2, recubriéndose con epon. Posteriormente se coloca en una estufa Reichter-Jung KT100 a 60°C durante 24h. Así la muestra esta lista para cortarse en bloque en un ultramicrotomo de marca Sorvan Porter Blum MT2.

Los cortes de espesor entre 5 y 7 micras son colocados en un porta muestras cilíndrico de aluminio cuyas dimensiones son 1 por 0.5 cm de diámetro. Estos son adheridos con pintura de plata y expuestos a vapores de tetraóxido de osmio durante 10 min. para teñirlos.

Una vez teñidos, se recubren con oro mediante la técnica de sputtering, la cual consiste en colocar los cortes en un sistema de depositación iónica Humer VI-A que produce al vacio un plasma de argón y el anillo de oro recubre la muestra del mismo metal. Este recubrimiento es necesario ya que como se mencionó anteriormente, es necesario eliminar la carga estática formada alrededor de la muestra causada por el barrido del haz electrónico, y por supuesto obtener una buena calidad de imagen.

Posteriormente la muestra es observada en el microscópio electrónico de barrido Jeol Mod. 5200 a diferentes amplificaciones y se toman fotografías en papel térmico de contacto.

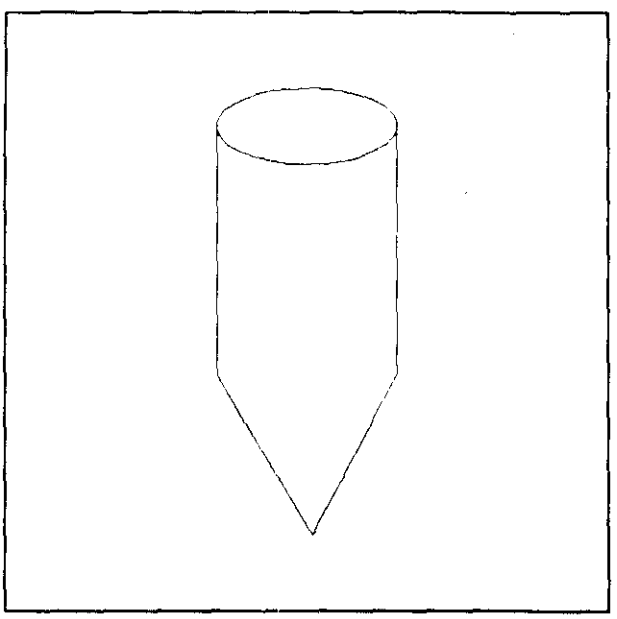


Figura II.2 Molde especial para la inclusión de la muestra en resina epon.

II.4 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION MORFOLOGICA DE LOS COMPOSITOS

Se obtuvieron las morfologías de los materiales compuestos que fueron preparados mediante mezclado en solución con las composiciones de 10, 20, 30 y 90 % en peso de DAC-funcionalizado y de 10 y 90 % en peso de Pbd-funcionalizado, mientras que sólo se obtuvieron por mezclado físico dos materiales cuyas composiciones fueron 10 y 15% en peso de Pbd-funcionalizado. Se debe hacer incapié que el material de interés de este trabajo es el estudio del composito: Polibutadieno-DAC funcionalizado; la razón de ésto es que se desea mejorar la propiedades del polibutadieno.

Para este composito la naturaleza semirígida del diacetato de celulosa (DAC) produce dominios mesomórficos los cuales, localmente, tienen forma anisotrópica. En la microfotografía mostrada en la figura II.3, con 10% de PBDf y 90% de DAC, es posible observar esta estructura laminar en los compositos que fueron preparados con la técnica antes mencionada. Ya que el polibutadieno fué teñido con osmio, las partes blancas en todas las microfotografías corresponden a la fase discreta la cual esta formada por el polímero modificador (DAC ó DAC-funcionalizado) y las partes negras pertenecen a la fase elastomérica. También se puede observar la presencia de agujeros pequeños irregulares los cuales son debidos a las condiciones de mezclado y al encojimiento de la fase discreta la cual es completamente asimétrica localmente.

La fase discreta para los dos materiales compuestos (PBD-DACf y PBDf-DAC) está ordenada en bandas paralelas cuya separación es ascendente para las primeras tres composiciones. Es obtenida una correlación entre el espaciamiento de las bandas y la composición.

Aún cuando hay anisotropía local en el material, macroscópicamente el material es completamente isotrópico porque no hay dirección preferida en el material, o sea que estos dominios anisotrópicos están orientados al azar.

Algunos de los materiales (PBDf con 10% y 15%) también fueron preparados mediante mezclado físico con un mezclador de alto esfuerzo cortante (Reomex 254). En estas microfotografías podemos observar que la fase discreta también forma bandas paralelas. También es interesante notar la estructura laminar similar a la encontrada en las mezclas realizadas con mezclado en solución a diferentes composiciones.

Esto significa que estas morfologías son intrínsecas al composito y no son producidas tampoco por el alto esfuerzo cortante del mezclado. Entonces se puede concluir que el efecto de mezclado no tiene gran influencia en la estructura de los dominios discretos, ya que las mismas bandas paralelas son obtenidas para la misma composición.

II.4 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION MORFOLOGICA DE LOS COMPOSITOS

Se obtuvieron las morfologías de los materiales compuestos que fueron preparados mediante mezclado en solucón con las composiciones de 10, 20, 30 y 90 % en peso de DAC-funcionalizado y de 10 y 90 % en peso de Pbd-funcionalizado, mientras que sólo se obtuvieron por mezclado físico dos materiales cuyas composiciones fueron 10 y 15% en peso de Pbd-funcionalizado. Se debe hacer incapié que el material de interés de este trabajo es el estudio del composito: Polibutadieno-DAC funcionalizado; la razón de ésto es que se desea mejorar la propiedades del polibutadieno.

Para este composito la naturaleza semirígida del diacetato de celulosa (DAC) produce dominios mesomórficos los cuales, localmente, tienen forma anisotrópica. En la microfotografía mostrada en la figura II.3, con 10% de PBDf y 90% de DAC, es posible observar esta estructura laminar en los compositos que fueron preparados con la técnica antes mencionada. Ya que el polibutadieno fué teñido con osmio, las partes blancas en todas las microfotografías corresponden a la fase discreta la cual esta formada por el polímero modificador (DAC ó DAC-funcionalizado) y las partes negras pertenecen a la fase elastomérica. También se puede observar la presencia de agujeros pequeños irregulares los cuales son debidos a las condiciones de mezclado y al encojimiento de la fase discreta la cual es completamente asimétrica localmente.

La fase discreta para los dos materiales compuestos (PBD-DACf y PBDf-DAC) está ordenada en bandas paralelas cuya separación es ascendente para las primeras tres composiciones. Es obtenida una correlación entre el espaciamiento de las bandas y la composición.

Aún cuando hay anisotropía local en el material, macroscópicamente el material es completamente isotrópico porque no hay dirección preferida en el material, o sea que estos dominios anisotrópicos están orientados al azar.

Algunos de los materiales (PBDf con 10% y 15%) también fueron preparados mediante mezclado físico con un mezclador de alto esfuerzo cortante (Reomex 254). En estas microfotografías podemos observar que la fase discreta también forma bandas paralelas. También es interesante notar la estructura laminar similar a la encontrada en las mezclas realizadas con mezclado en solución a diferentes composiciones.

Esto significa que estas morfologías son intrínsecas al composito y no son producidas tampoco por el alto esfuerzo cortante del mezclado. Entonces se puede concluir que el efecto de mezclado no tiene gran influencia en la estructura de los dominios discretos, ya que las mismas bandas paralelas son obtenidas para la misma composición.

Como ya se mencionó las mezclas de los compositos se obtuvieron por medio de mezclado en solución y solo dos por mezclado físico para 10 y 15 % en peso de PBD-funcionalizado, posteriormente se muestran las microfotografías de estos compositos.

II.4.1 MEZCLAS EN SOLUCION

Para probar que estas características de los dominios de la fase discreta y no rayaduras debidos a los cortes de la navaja del microtomo, se tomó la muestra PBD-DACf (con 10% en peso de DACf) y fué girada 90^0 y cortada otra vez. La dirección del corte en este caso fué perpendicular a la formación de bandas, lo cual demostró que la morfología observada corresponde verdaderamente a la muestra y no son debidos al procedimiento de corte de la muestra.

Las microfotografías se pueden apreciar en la figura II.4 para la muestra en posición "normal" y la figura II.5 para la muestra rotada 90°. De estas microfotografías se puede obtener la separación promedio de las bandas siendo para el primer caso de 2.4 μm . Para la muestra rotada es de 8.34 μm .

En la Figura II.6, puede observarse que en el composito de PBD-DACf (20%) también aparecen las bandas con una separación promedio de 3.64 μm . En la figura II.7, en donde se muestra el composito PBD-DACf (30%) se observa la misma estructura como en los casos anteriores, siendo la separación promedio de 8.59 μm .

Nótese hasta aquí, que la separación de las bandas para los cortes "normales" de las muestras es ascendente con la composición. De lo cual se puede obtener una correlación de la fracción de volumen con la separación promedio de las bandas, esta correlación es mostrada en la figura II.8. Los datos graficados se muestran en la tabla II.2.

En la figura II.9 se muestra la microfotografía del composito PBD-DACF (90%). Puede notarse una cavidad en la formación de una estructura uniforme que corresponde al DACf. De la misma forma es obtenida la separación promedio de la bandas siendo de 2.0 μm .

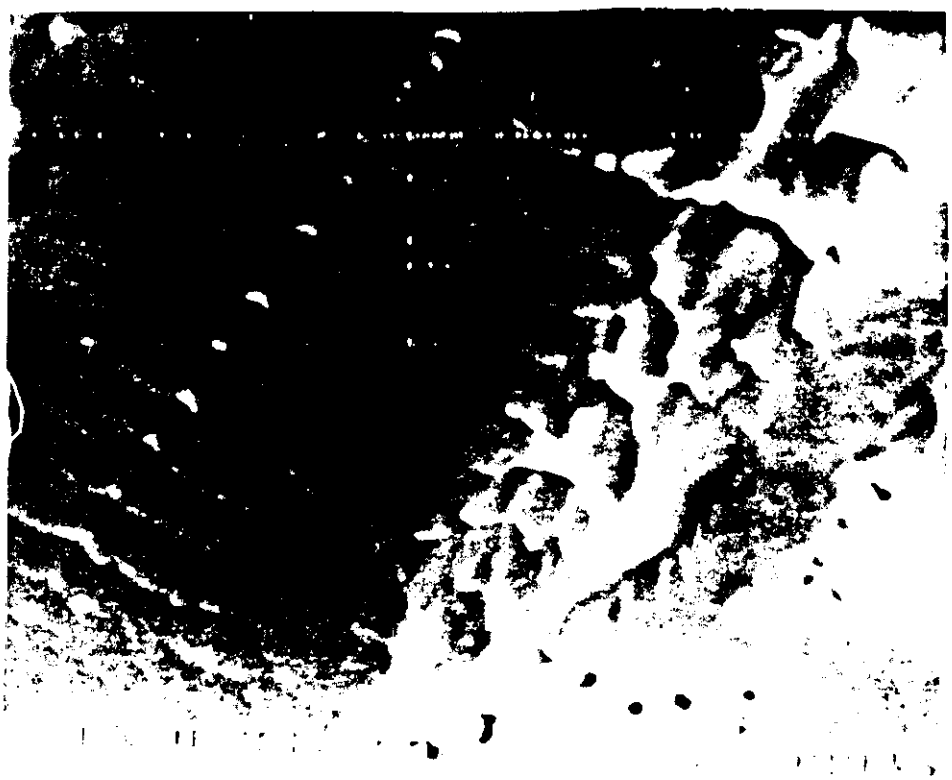


Figura II.3 Microfotografía SEM para el composito PBDf(90%)-DAC(10%) que muestra los dominios mesomórficos característicos de los materiales estudiados.

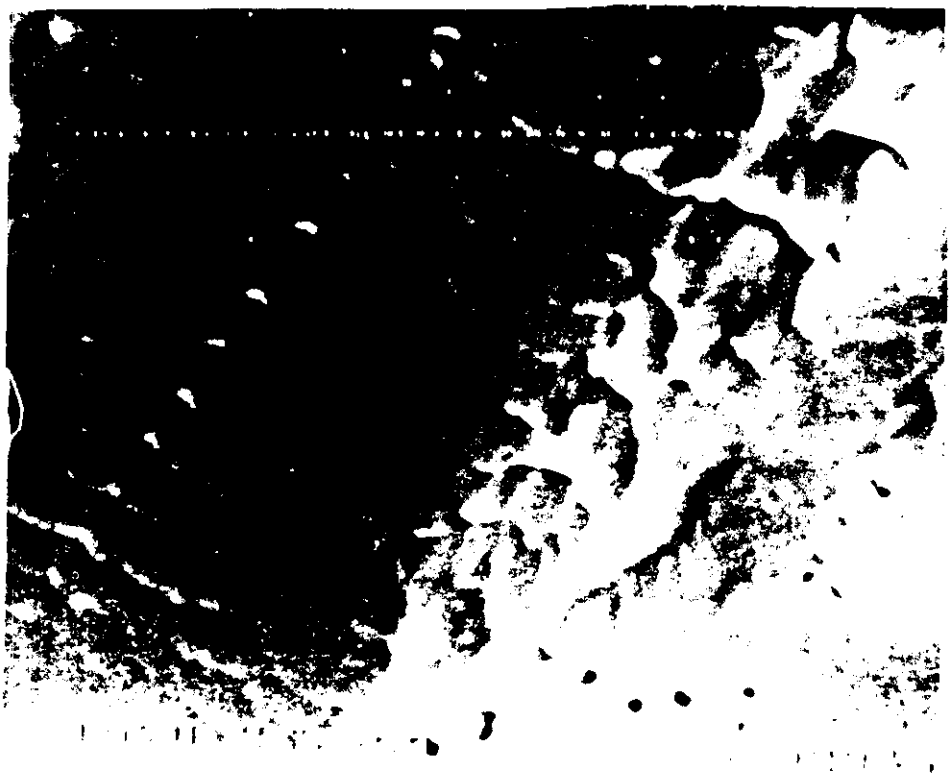


Figura II.3 Microfotografía SEM para el composito PBDf(90%)-DAC(10%) que muestra los dominios mesomórficos característicos de los materiales estudiados.

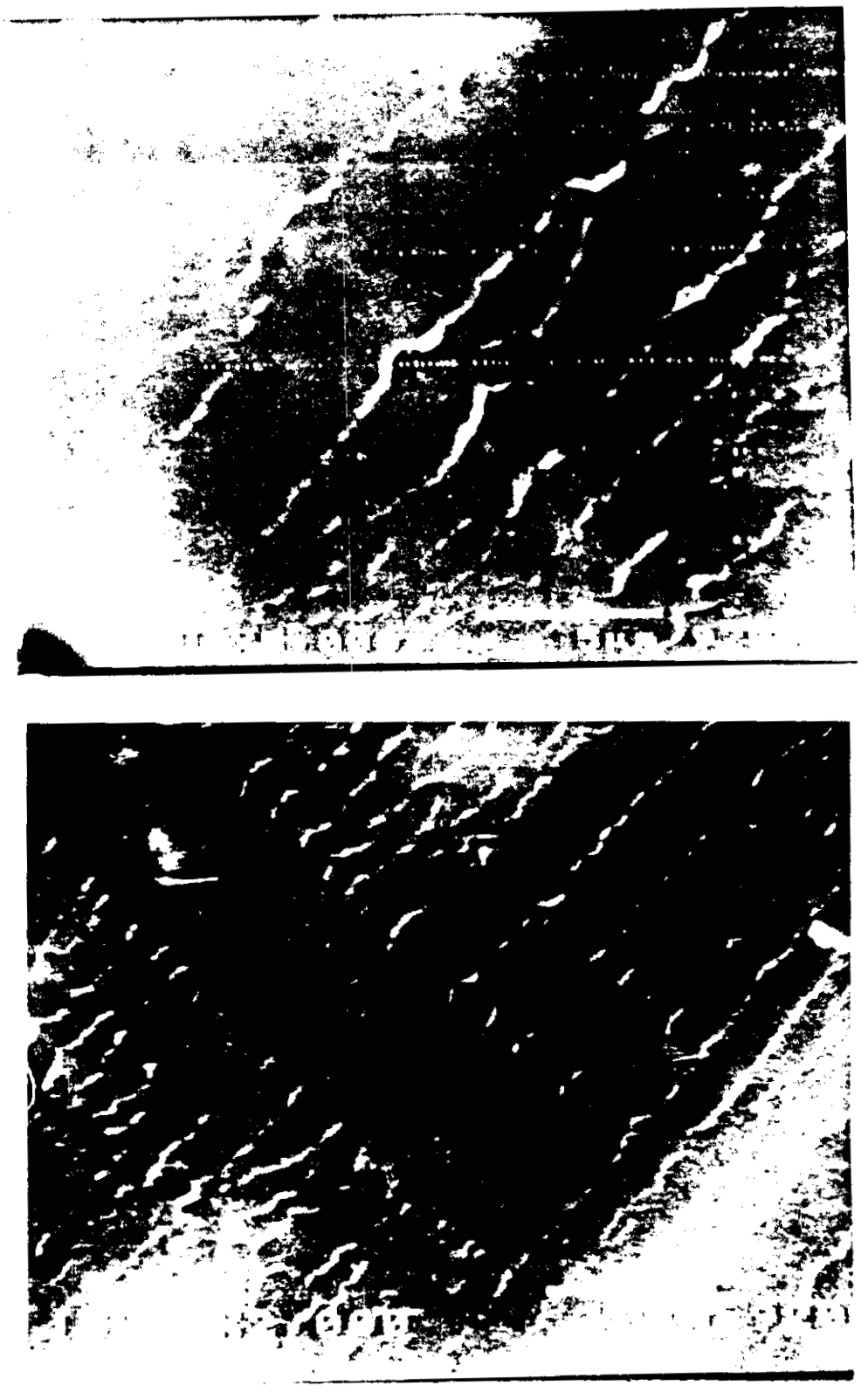


Figura II.4 Microfotografía SEM para el composito PBD-DACf(10%) mezclado en solución. Corte "normal".

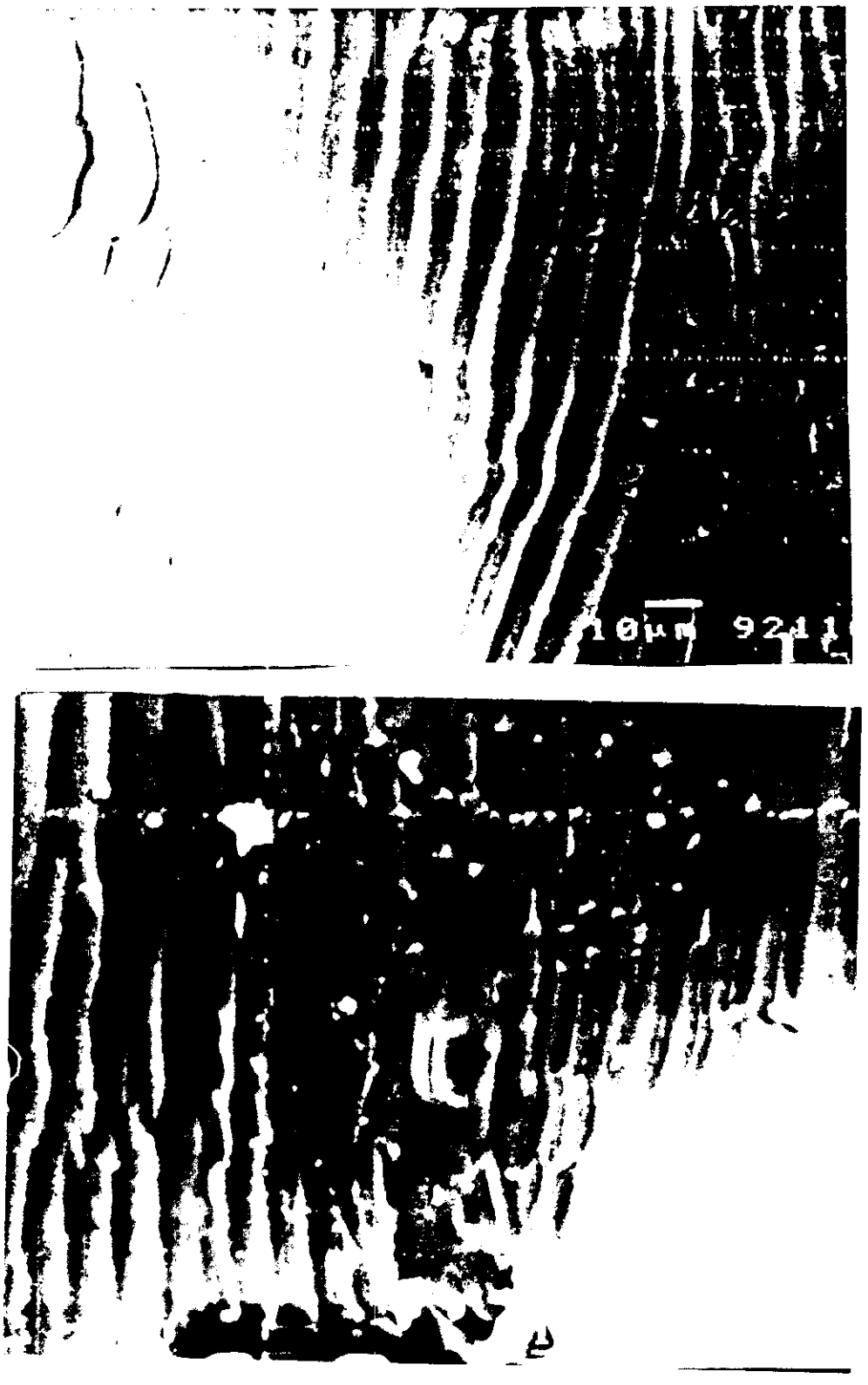


Figura II.5 Microfotografía SEM para el composito PBD-DACf(10%) mezclado en solución. Corte rotado a 90°.

Figura II.6 Microfotografía SEM para el composito PBD-DACf(20%) mezclado en solución.

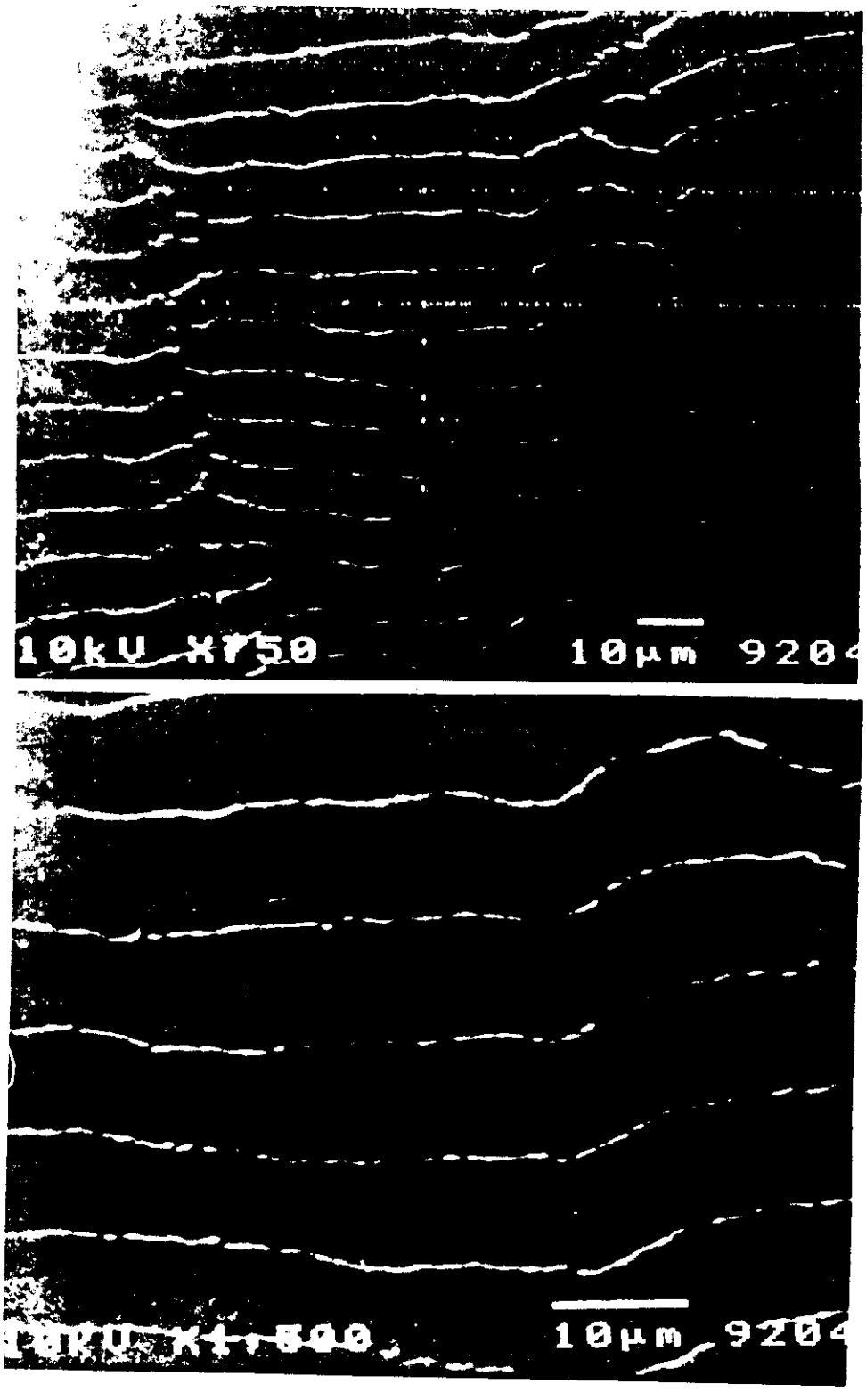


Figura II.7 Microfotografía SEM para el composito PBD-DACf(30%) mezclado en solución.

TABLA II.2. DATOS PARA LA CORRELACION

Fracción Volumen de DACf	Separación de las bandas m
0.1	2.41
0.2	3.64
0.3	7.38

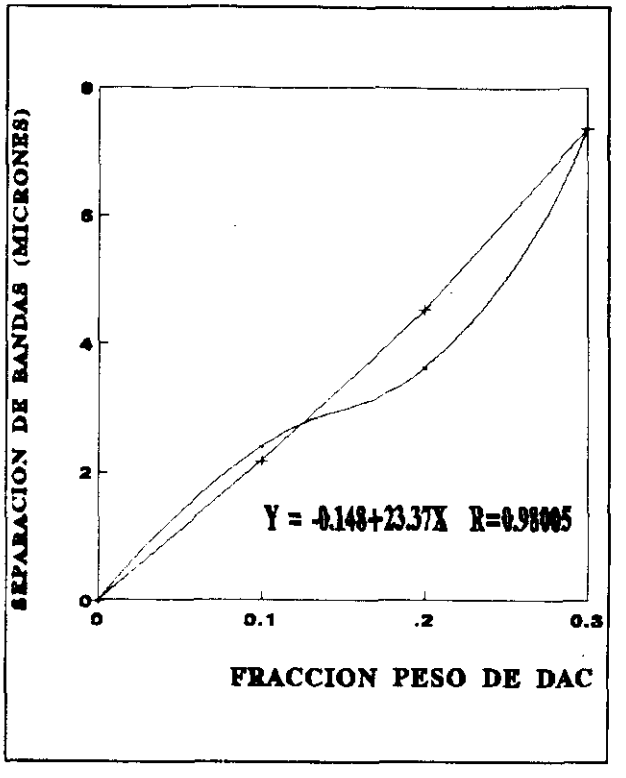


Figura II.8 Correlación: fracción volumétrica de DAC con la separación de bandas, obtenida de las microfotografías de SEM.

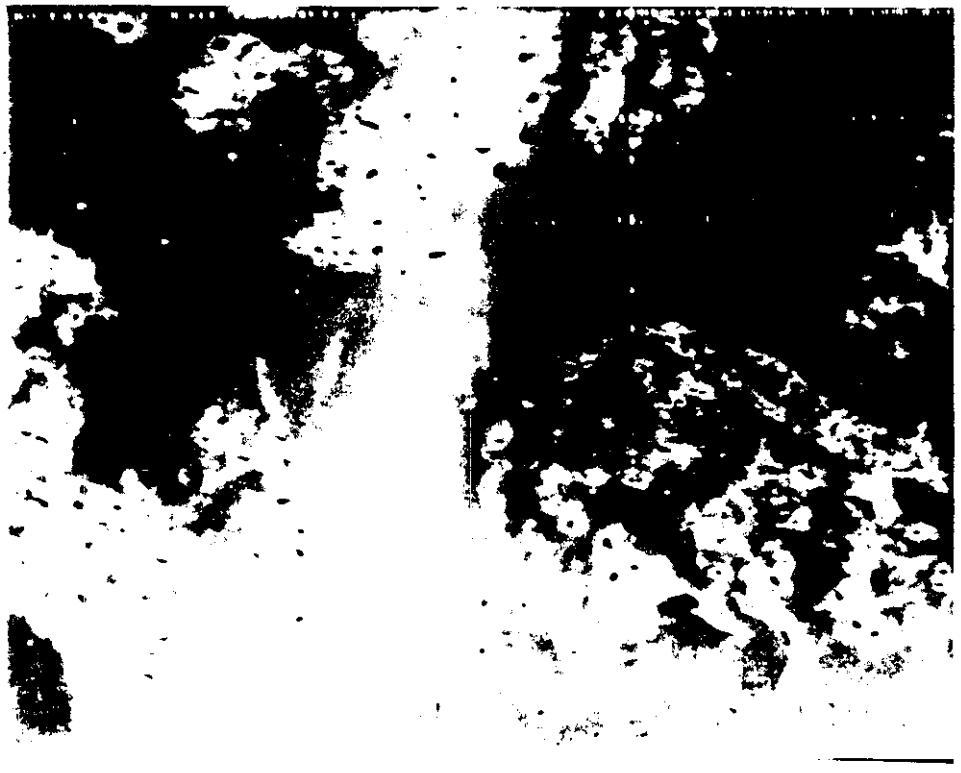


Figura II.9 Microfotografía SEM para el composito PBD-DACf(90%) mezclado en solución.

Ahora se estudia la morfología del composito polibutadieno funcionalizado con DAC, en la figura II.10 se muestra la microfotografía del composito PBDF(10%)-DAC, donde se observa que el material en su estructura forma aglomeraciones hulosas con cavidades obscuras en donde se pueden apreciar las bandas paralelas formadas por el DAC. La separación de estas bandas es de 2.5 μm .

En la siguiente figura II.11, se muestra la microfotografía del composito PBDF(90%)-DAC, aquí se pueden ver más fácilmente las bandas paralelas de la fase discreta con una separación promedio de 14.61 μm . Nótese que en el composito con polímero modificador DAC funcionalizado la separación es más pequeña. Pero para este tipo de composito también se incrementa la separación con la composición.

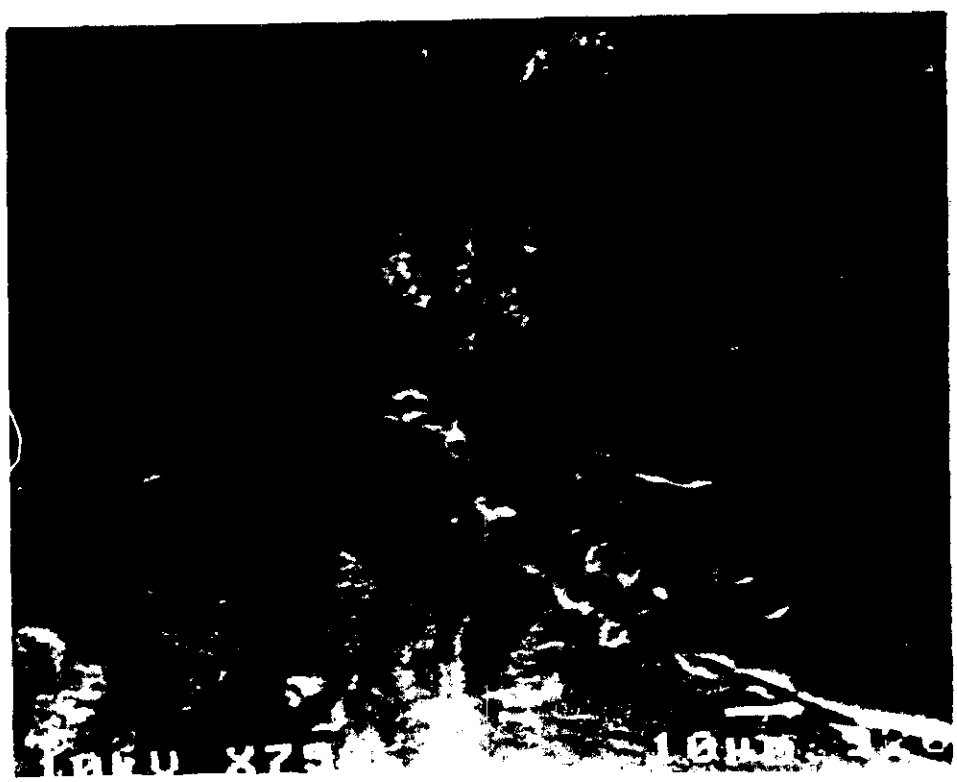


Figura II.10 Microfotografía SEM para el composito PBDf(10%)-DAC mezclado en solución.

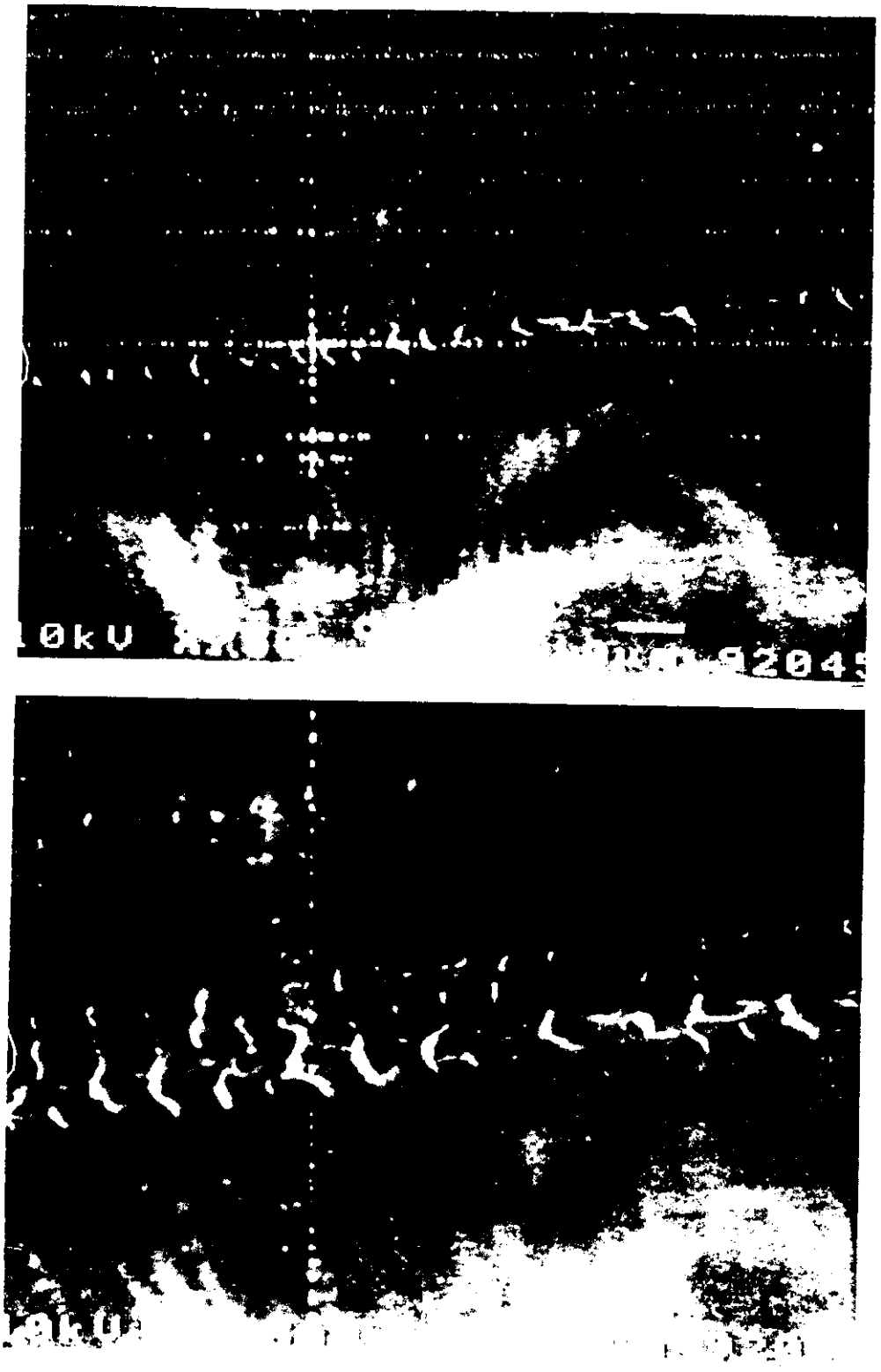


Figura II.11 Microfotografía SEM para el composito PBDf(90%)-DAC mezclado en solución.

II.4.2 MEZCLADO FISICO

Sólo es realizado para el material DAC-PBDf de 10 y 15 % en peso de PBD-funcionalizado, en estos materiales se puede observar la segregación de fases característica del los materiales compuestos.

En la siguiente figura II.12, se muestra la microfotografía del material DAC-PBDf(10%), aquí se pueden apreciar las bandas paralelas con una separación promedio de 27.8 μm . también es posible observar una separación de las fases por los efectos de mezclado.

Para el material DAC-PBDf(15%) se obtienen resultados similares a los anteriores; pueden observarse las bandas con una separación promedio de 25.71 μm . También es posible ver las fases del material, figura II.13.

En particular el procesado de estos dos últimos materiales es muy dificil ya que las temperaturas de proceso para los polímeros estan muy separadas, es decir el polibutadieno funcionalizado tiene una temperatura de degradación muy baja con respecto al DAC.

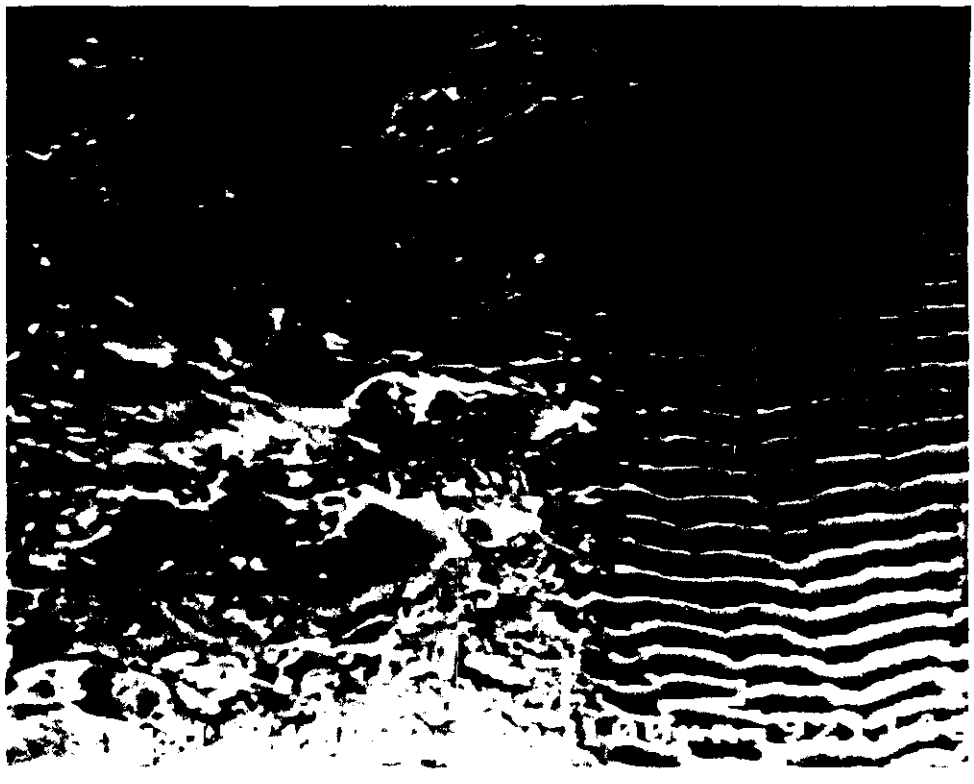


Figura II.12 Microfotografía SEM para el composito PBDf(10%)-DAC mezclado en físico.

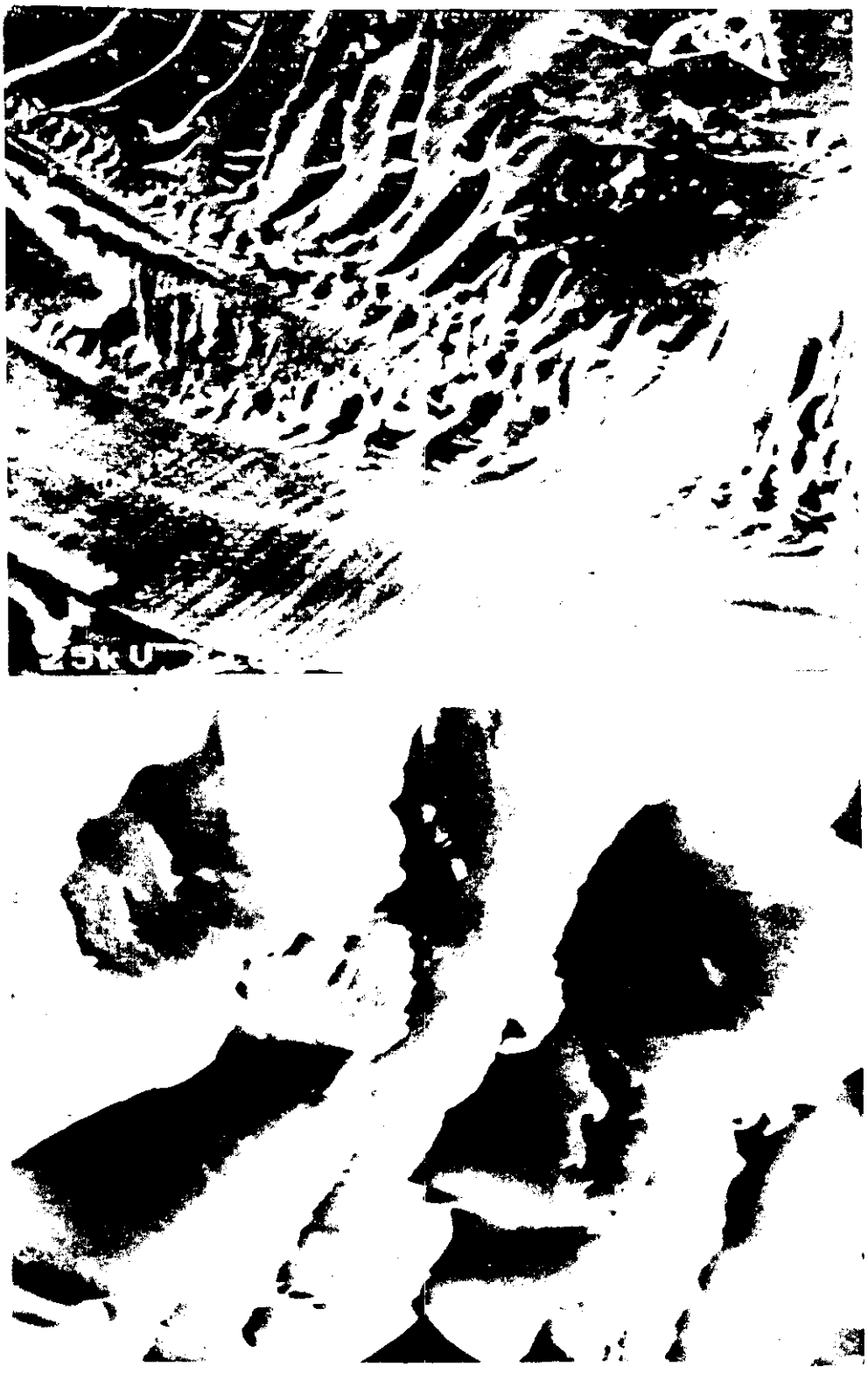


Figura II.13 Microfotografía SEM para el composito PBDf(15%)-DAC mezclado en físico.

CAPITULO TRES

PROPIEDADES MECANICAS A BAJAS DEFORMACIONES DEL COMPOSITO: POLIBUTADIENO-DIACETATO DE CELULOSA FUNCIONALIZADO

III.1 GENERALIDADES

Tradicionalmente, las propiedades de los materiales se obtenían por experimentación y el perfeccionamiento de éstos materiales se archivaba y lo obtenido sólo era empírico y cualitativo. El diseño de la estructura está disponible para un número ilimitado de opciones de materiales provistos para el desarrollo de nuevos materiales. Esta situación es enteramente diferente para compositos de estructura fibrosa. Los únicos constituyentes de estos materiales en el sentido tradicional son fibra-matriz[3].

El estudio de la morfología de los materiales compuestos, como ya se ha mencionado, es muy importante para la determinación dinámica de sus propiedades mecánicas. Existen modelos para caracterizar los nuevos materiales mecánicamente, R. A. Dickie[12] hace una recopilación de los módelos teóricos para determinar las propiedades mecánicas de estos materiales, haciendo la clasificación siguiente :

Módulos elásticos propuestos por Kerner en 1956 para un sistema de dos fases.

Módulo mecánico propuesto por Takayanagi (1966). Este módelo corresponde a dos sistemas de resortes como se representan a continuación, figura III.1.

Módulos dinámicos basados en un material compuesto de forma esférica

propuesto por Christensen en 1969. Determinado por Takayanagi tres años antes.

El uso de estos modelos pueden darnos una buena idea de las propiedades del material usando bajas deformaciones y además estos modelos matemáticamente no dependen fuertemente de la morfología del composito, aún cuando se propusieron para partículas esféricas. Esto último es importante ya que el material presenta cierta morfolgía, como ya se vió en el Capítulo anterior, que es díficil obtener el tamaño de los microdominios. Por tal razón, es utilizado el modelo de Kerner para soportar los datos obtenidos experimentalmente sobre los módulos elásticos.

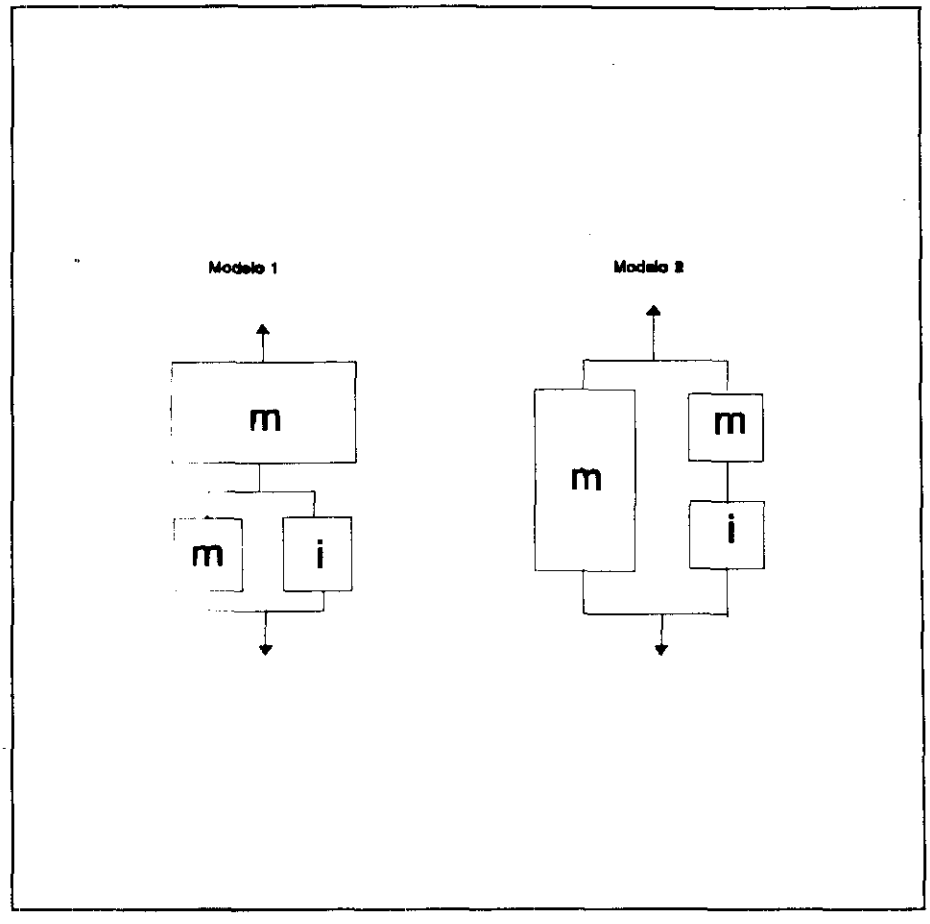


Figura III.1 Representación de la dinámica de las propiedades mecánicas para dos fases (i y m); i es la fase continua , m la fase discreta.

Sabemos que al aplicar un fuerza a un material éste, sufrirá cambios en su forma, es decir se deformará. Los dos tipos de deformación que se producirá son compresión, l, y de corte, k; éstos dos módulos son llamados coeficientes de Lamé, y están relacionados con el módulo de Young, E, y el radio de Poisson, m. En la figura III.2 se presentan esquemáticamente estos módulos[13].

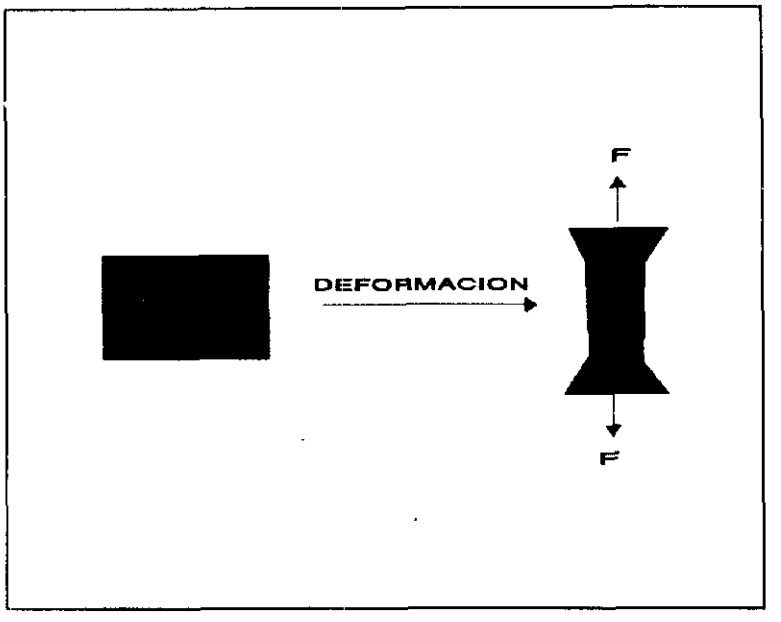


Figura III.2 Representación del cambio que sufre un material al aplicar una fuerza.

Suponiendo deformaciones pequeñas (régimen lineal) se obtiene:

$$m=\frac{9k+l}{3k+l} \qquad E=\frac{0.5(3k-2l)}{3k+l}$$

donde E es el módulo de Young y m el radio de Poisson

Para los años 60's se propone el modelo de Takayanagi el cual es un ajuste empírico de las curvas de respuesta y una descripción fenomenológica y sistemática de los compuestos de la mezcla. Este modelo está basado en un sistema compuesto por los dos materiales que conforman la mezcla.

En la siguiente figura III.3 se representa esquemáticamente esta modelo, donde 1 es la fase contínua y 2 la fase discreta, $_{I}$ y $_{II}$ corresponden a la fracción volumen del material en la fase 1 y en la fase 2, respectivamente.

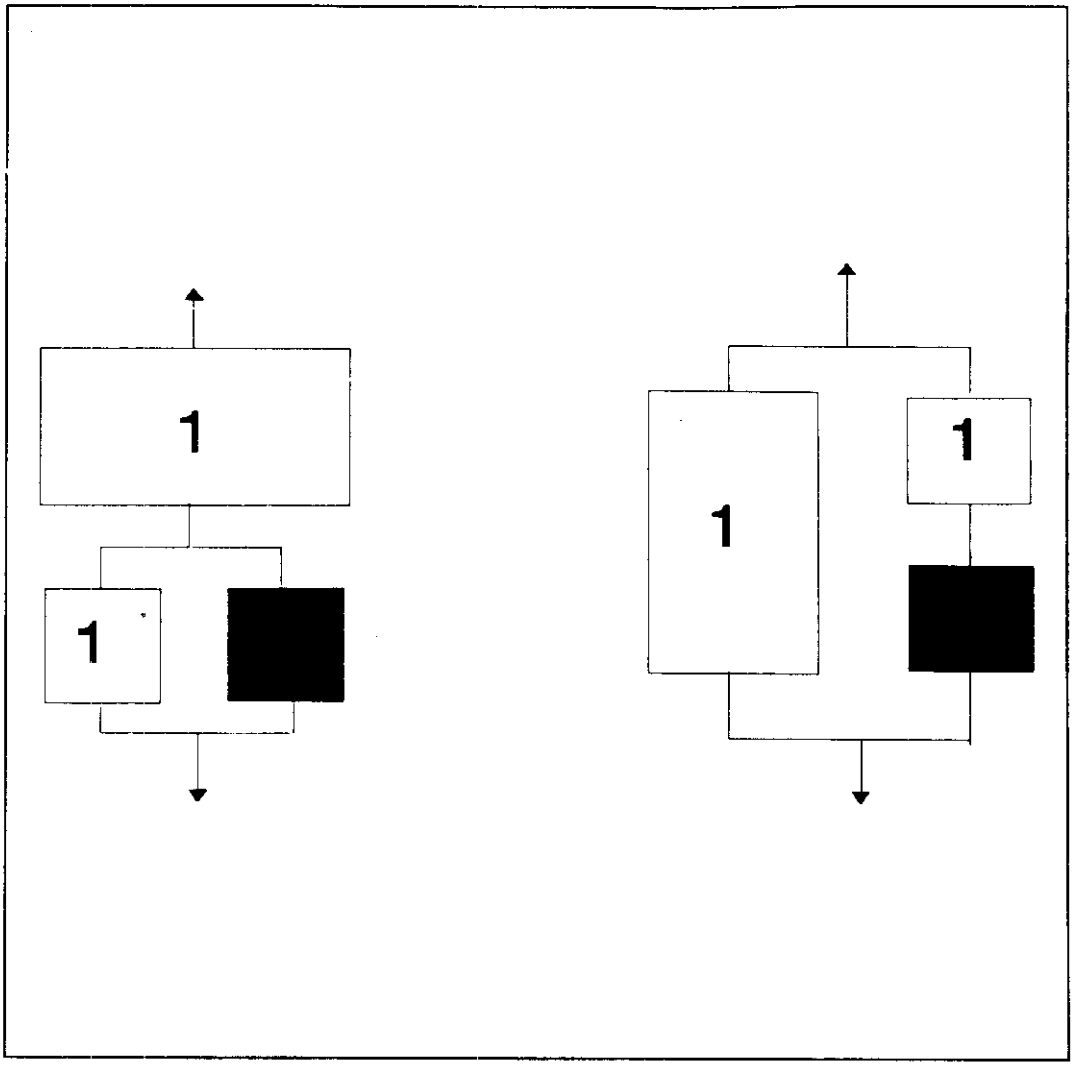


Figura III.3 Representación esquemática del modelo de Takayanagi, donde 1 es la fase contínua y 2 la fase discreta del composito.

Del modelo de Takayanagi se obtiene para al módulo de corte del composito Gc:

$$\frac{G_c}{G_1} = \frac{\phi_1 G_1 + (\alpha + \phi_2) G_2}{(1+\alpha) G_1 + \alpha \phi_1 G_2} \quad (1)$$

en donde :

α = Parámetro de acoplamiento y tiene un valor de 0.67 cuando la matriz del composito es un hule.

ϕ = La fracción volumen del material en la fase i

Para mediados de los años 70's Kerner[14] modela un sistema compuesto en donde la fase discreta está embebida en una capa de la matriz y ésta a su vez embebida en un material homogeneo y continuo formado por la matriz y el polímero modificador y que tienen las mismas propiedades elásticas macroscópicas del composito, figura III.4.

El poner una capa de material con las mismas propiedades que el composito es para asegurar que el modelo tenga buenas condiciones de frontera, es decir, lo que ve una partícula de la fase discreta es, primero el material de la matriz, pero a grandes distancias de ella, lo que se ve es el composito.

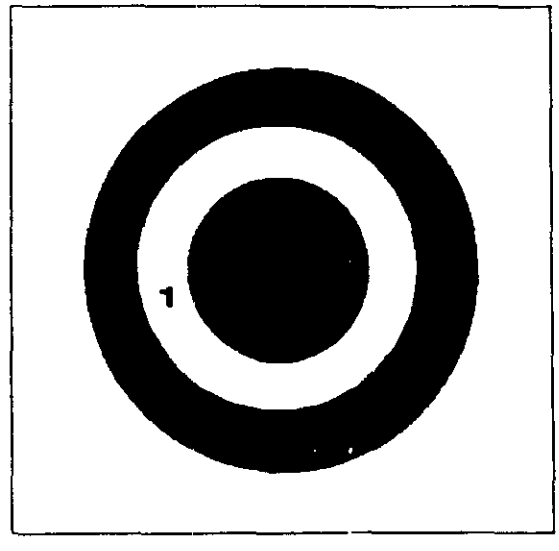


Figura III.4 Representación esquemática del modelo de Kerner para un material compuesto donde la fase sombreada corresponde al composito, la fase (2) y la fase (1) el polímero modificador.

Como ya se ha mencionado estos dos modelos suponen una morfología de partículas esféricas del material compuesto y pueden relacionarse con el módulo de Young (módulo elástico) y el radio de Poisson , E y m, respectivamente mediante:

$$G=\frac{E}{2(1+m)} \quad G = \text{Módulo de Corte}, \quad m = 0.5 \dashrightarrow \quad E = 3\,G$$

Las ecuaciones anteriores son válidas en el régimen lineal, osea para bajas deformaciones.

Posteriormente se recurre al modelo de Kerner para obtener este módulo de Young en función de la composición y poder comparar con los resultados experimentales. Estos dos modelos solo están en función de la fracción volumen del polímero modificador. Debe también notarse que el modelo de Takaganagi es función esencial del parámetro de acoplamiento mientras que para el modelo de Kerner se reporta con un valor de 0.67 (en el caso de matrices elastoméricas).

En general las pruebas de esfuerzo-deformación son realizadas tomando una muestra por sus extremos y estirarla a una rapidez constante. Estas muestras usualmente son preparadas con la forma de "hueso de perro" y llamadas probetas, figura III.5.

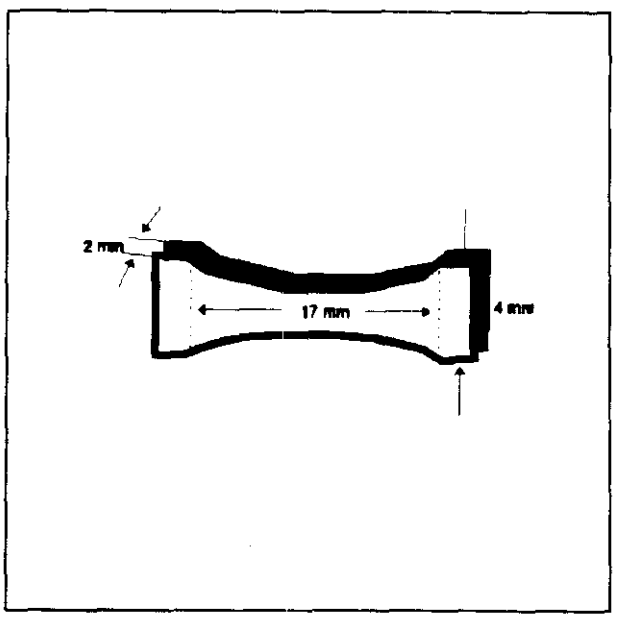


Figura III.5 Forma y dimensiones utilizadas para las probetas usadas para la medición de carga-desplazamiento.

Lo anterior podemos esquematizarlo de la siguiente manera:

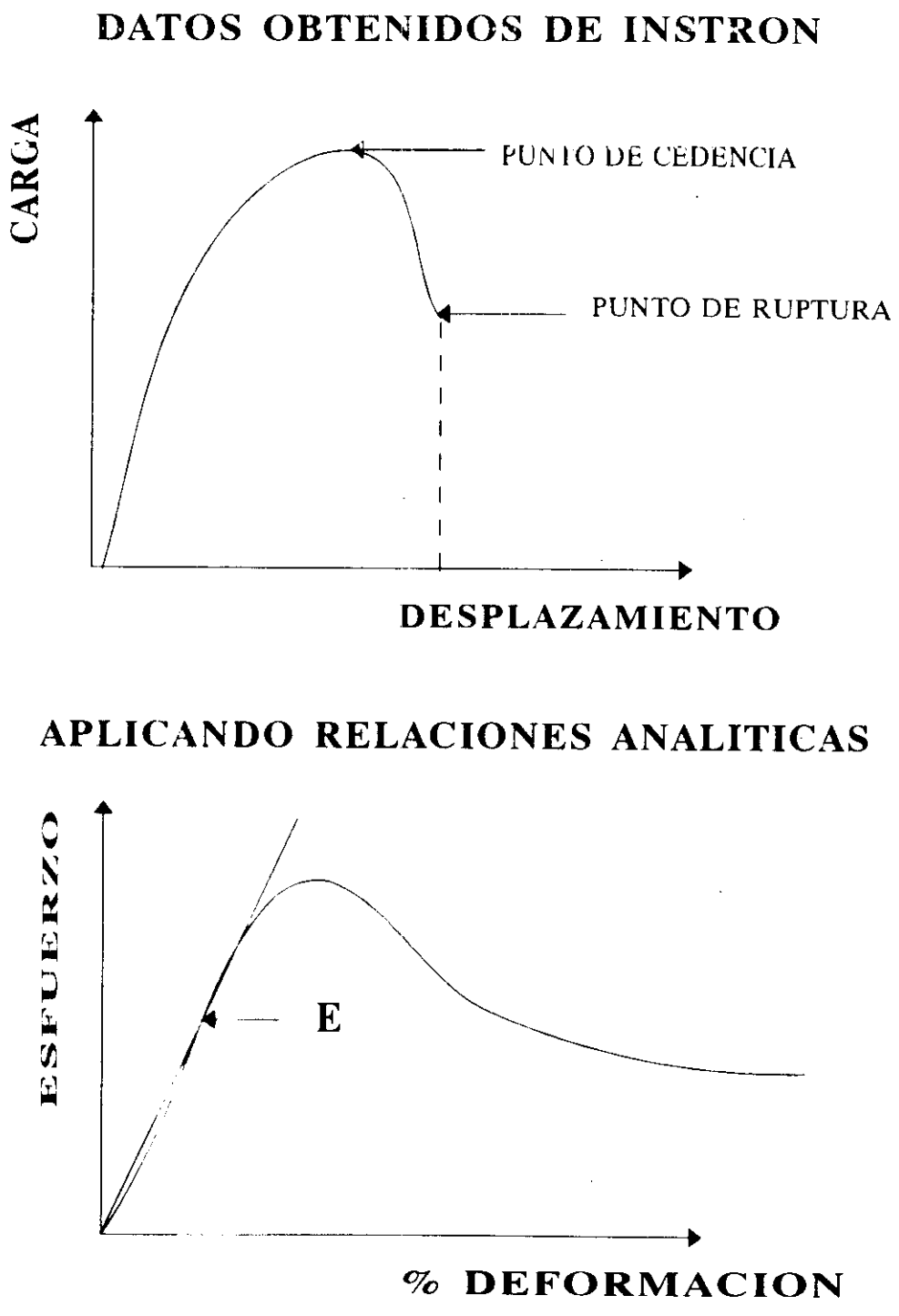


Figura III.6 Representación esquemática de las curvas obtenidas en la medición de carga-desplazamiento en la máquina de pruebas mecánicas y esfuerzo-deformación por relaciones analíticas.

En este capítulo se muestran los resultados de elongación y ruptura del composito: Polibutadieno - Diacetato de celulosa funcionalizado.

Se midieron estas pruebas a las composiciones (en peso) de 0, 10, 15, 20 y 30 % de DAC-funcionalizado (DACf).

III.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este trabajo se usa el PBD (S-233p de INSA) como matriz polimérica y el diacetato de celulosa (Aldrich) como modificador.

Después de obtener el composito. se forma una película de espesor 2.5-3.0 mm y es secado el solvente por evaporación en una campana de extracción. Posterior al secado de la placa, se mantiene constante el peso de ésta y se cortan las muestras de acuerdo con las especificaciones ASTM D 638 y D 412.

El comportamiento esfuerzo-deformación de los compositos fué medido para un promedio de no menos de cinco muestras a temperatura ambiente (25°C). La longitud, ancho y espesor (en promedio) de las muestras son 17, 4-5 y 2 mm respectivamente, y la velocidad de deformación fué de 5, 10 y 15 mm/min. Fueron evaluados el módulo elástico, el esfuerzo y elongación, asi como la deformación y la elongación a la ruptura.

Los módulos elásticos son evaluados de acuerdo al modelo de Kerner (ecuación 1) y comparados con los experimentales. Los módulos de Young para los materiales puros son: $E_{PBD} = 0.138$ MPa y para DACf, es tomado el máximo reportado[15] para el DAC, el cual tiene un valor de 2761 MPa. Debe notarse que los valores experimentales son los obtenidos a la velocidad de prueba de 15 mm/min, dado que en general los módulos elásticos son obtenidos a una velocidad no mayor de 50 mm/min[16].

III.3 RESULTADOS Y DISCUSION

Propiedades mecánicas

En la figura III.7 se muestran la relación esfuerzo-deformación para cada composición de DACf a la velocidad de deformación de 5 mm/min.

En las figuras III.8 y III.9 esfuerzo-deformación para la velocidad de prueba de 10 mm/min y 15 mm/min, respectivamente.

A estas tres velocidades de deformación se puede observar una reducción en la elongación con el incremento de DACf, esto se debe a la estructura rígida del polímero modificador. Es afectado el punto de ruptura disminuyendo también con el aumento de carga (DACf).

En la figura III.10, se muestra el comportamiento módulo de Young-fracción volumen de DACf, a diferentes velocidades de deformación. Aquí podemos observar un aumento en el módulo de Young conforme la composición de DACf aumenta. Notese también el comportamiento ascendente de las gráficas log módulo de Young contra log fracción volumen de DACf conforme aumenta la velocidad de deformación.

En la tabla III.1, se muestran los módulos elásticos de acuerdo al modelo de Kerner y los obtenidos experimentalmente.

En la figura III.11, son representados gráficamente el módulo de Young experimental y el obtenido por el modelo de Kerner en función de la composición de DACf. Estos resultados muestran que el módulo elástico obtenido experimentalmente es muy cercano al calculado con el modelo de Kerner para un alto contenido de polibutadieno en el composito; esto es un buen modelado para composiciones bajas de DACf (entre 0 y 15% en peso) ya que el módulo de Young experimental sufre un cambio muy brusco a composiciones mayores de 15% en peso de DACf. Podemos decir que existen dos regímenes: el primero a concentraciones bajas, los módulos de Young se incrementa con una rigidez de 0.44 MPa , el segundo régimen se presenta a concentraciones mayores del 15% en peso, encontrándose el módulo de Young que crece con uan rapidez de 1.25 MPa como función de la concentración de DACf.

Los valores tomados para el modelo de Kerner son :

$$E_{DACf} = 2761 \text{ MPa} \quad y \quad E_{PBD} = 0.138 \text{ MPa}$$

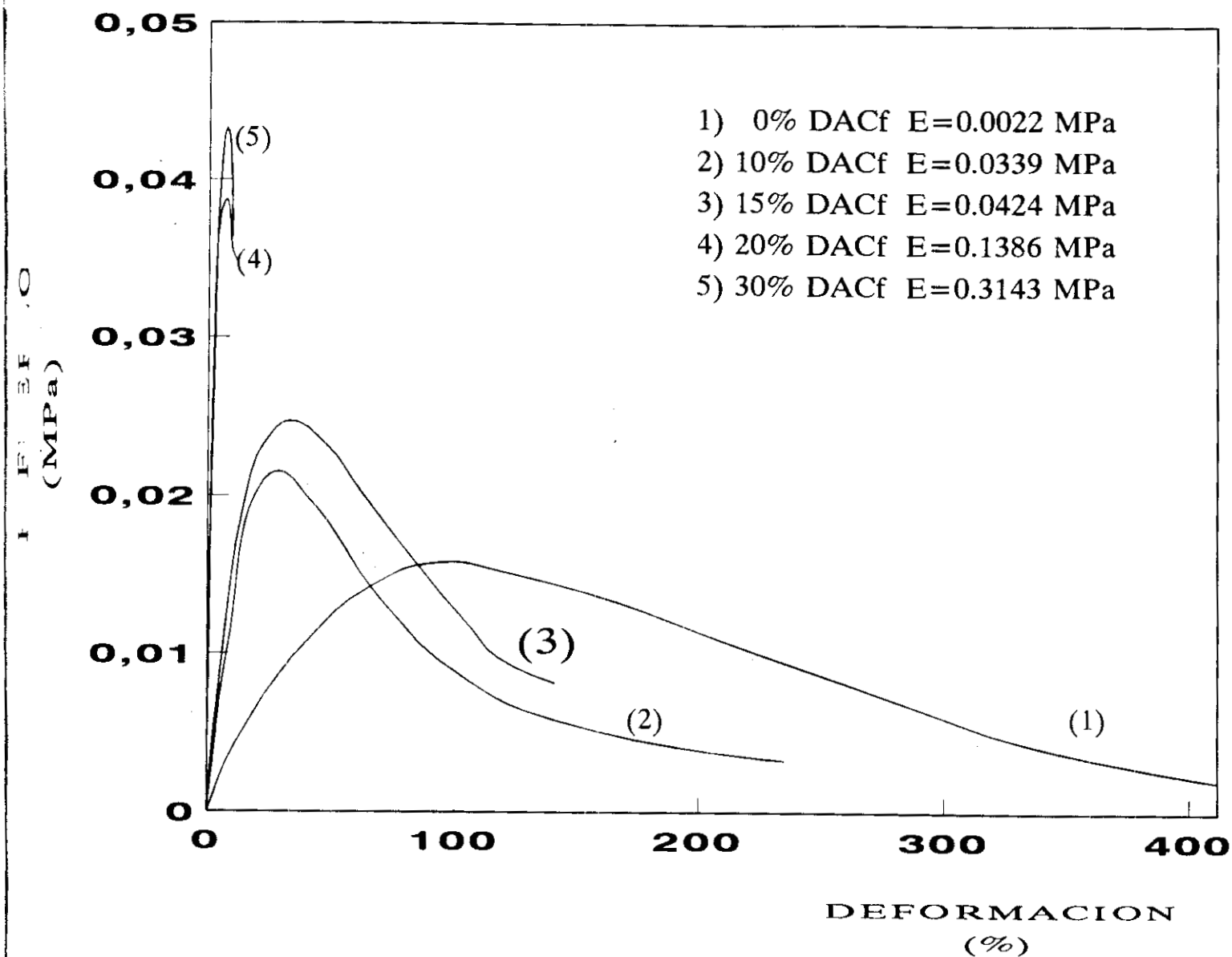


Figura III.7 Curva esfuerzo-deformación del composito PBD-DACf a diferente composición de DACf y rapidez de deformación 5 mm/min.

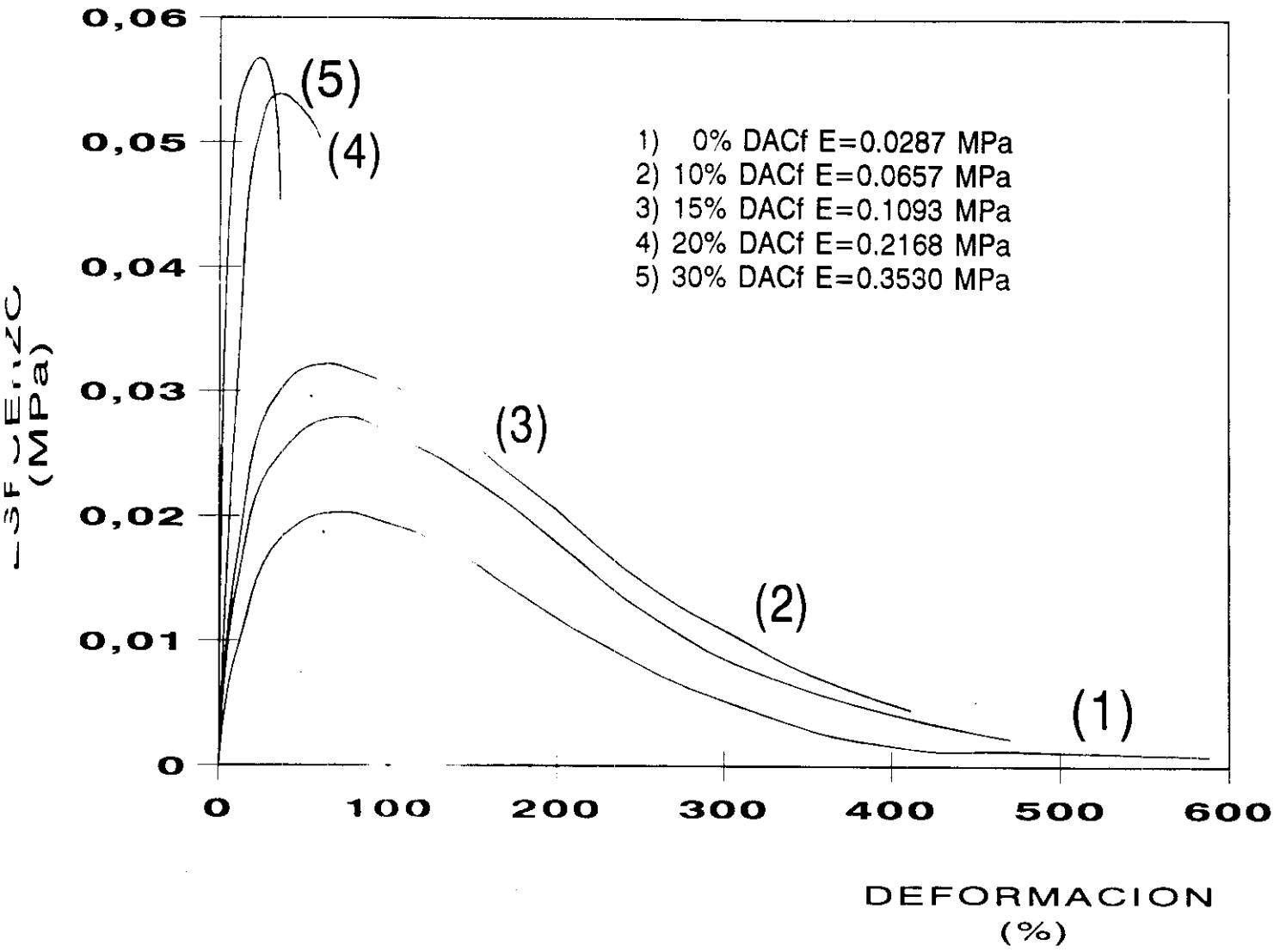


Figura III.8 Curva esfuerzo deformación del composito PBD-DACf a diferente composición de DACf y rapidez de deformación 10 mm/min.

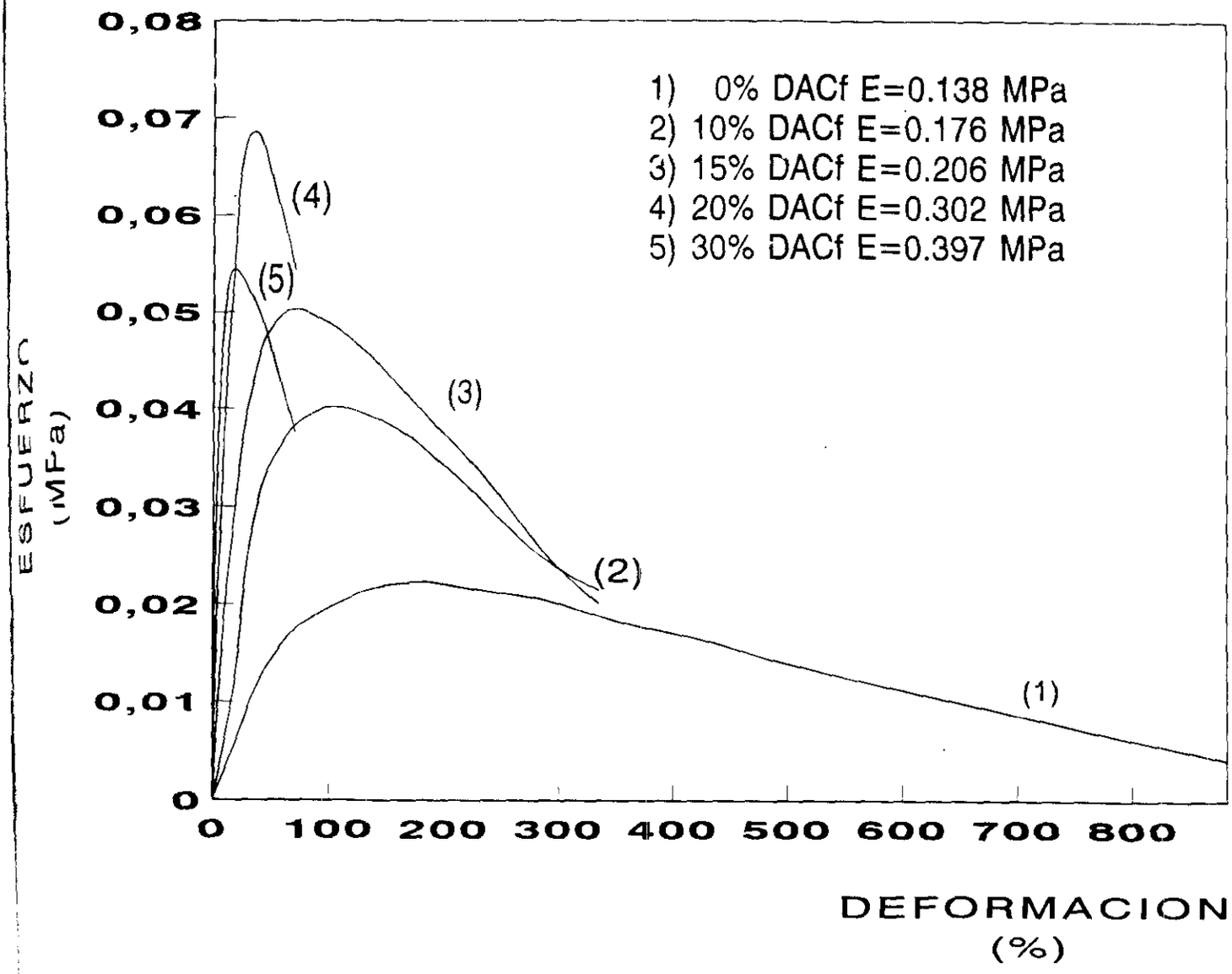


Figura III.9 Curva esfuerzo-deformación del composito PBD-DACf a diferente composición de DACf y rapidez de deformación 15 mm/min.

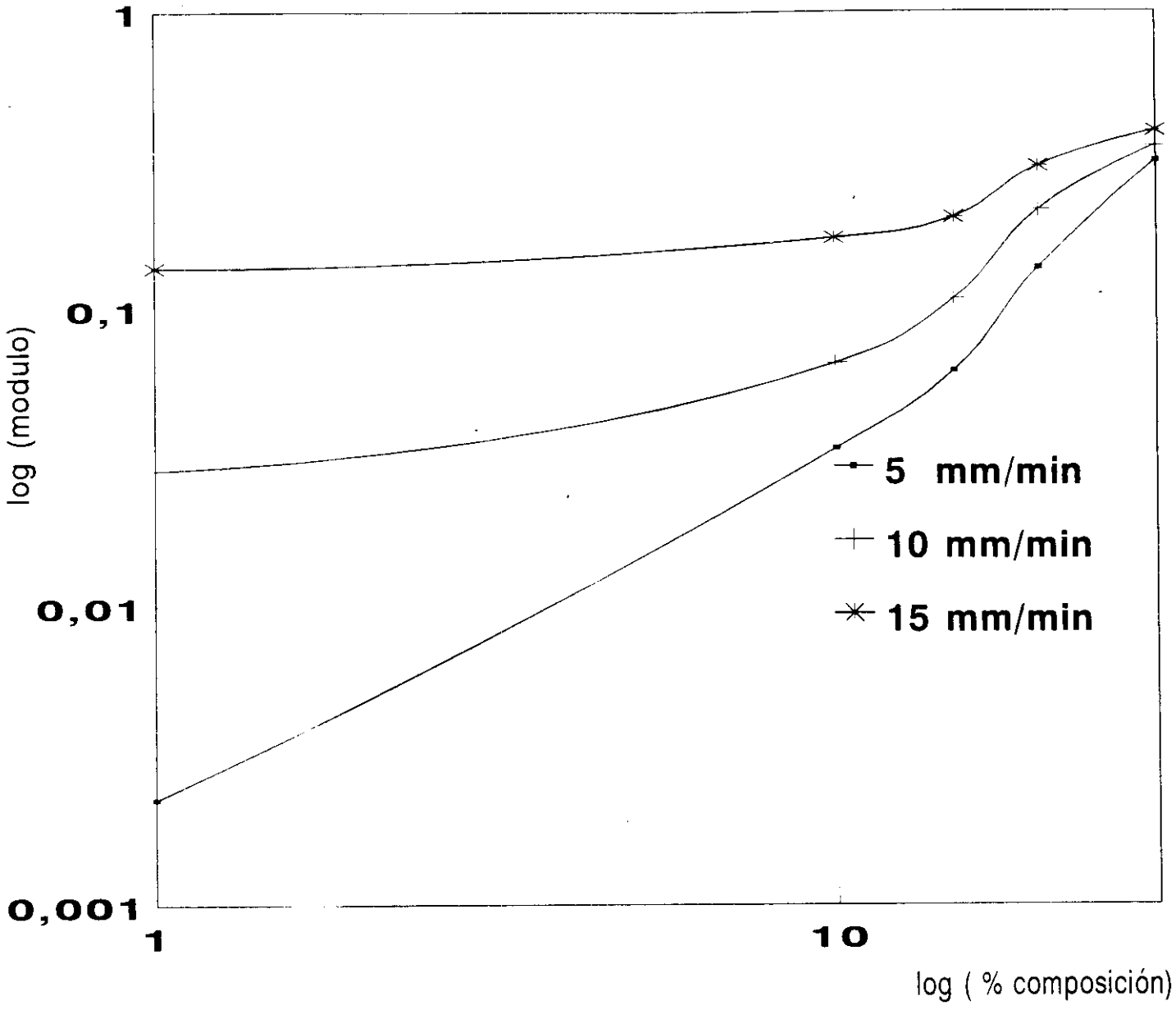


Figura III.10 Curva log (módulo de Young) - log (fracción peso de DACf) a 5, 10 y 15 mm/min de rapidez de deformación.

TABLA III.1. MODULOS ELASTICOS DEL COMPOSITO PBD-DACf

COMPOSICION	MODULO DE YOUNG (MPa)	
% PESO DACf	EXPERIMENTAL	TEORICO (KERNER)
0	0.138	0.138
10	0.176	0.176
15	0.203	0.199
20	0.302	0.224
30	0.397	0.290

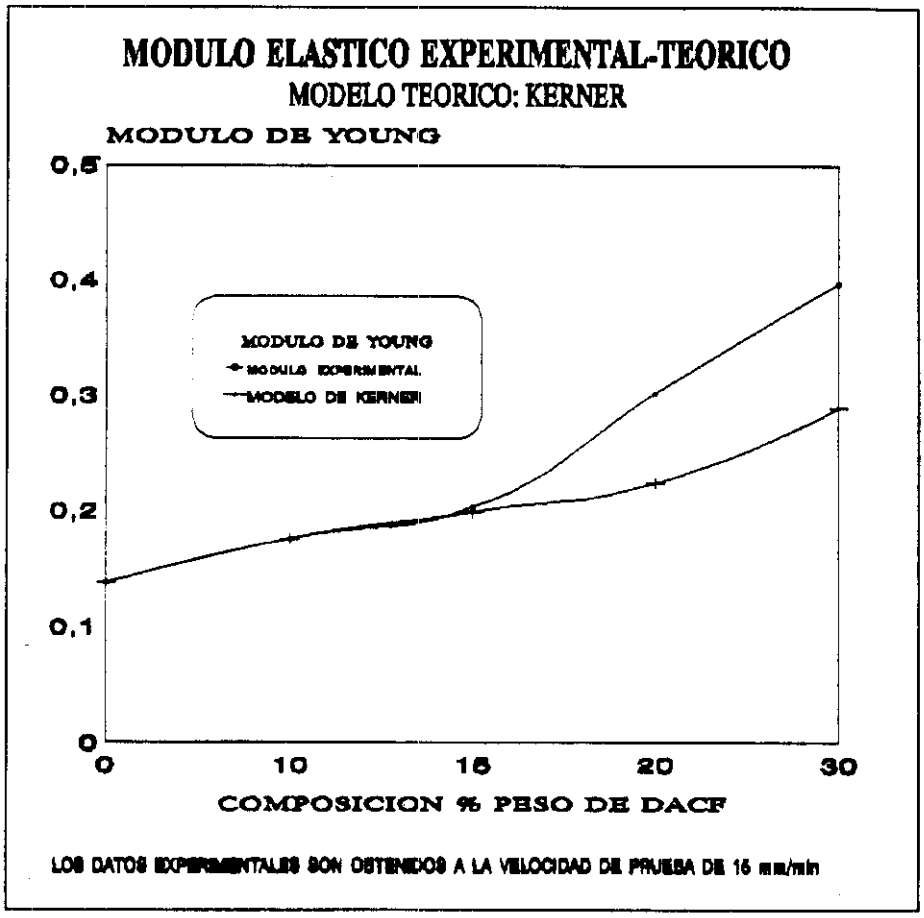


Figura III.11 Correlación módulo elástico experimental-Kerner contra la composición.

CONCLUSIONES

En éste Proyecto de Investigación se modificaron las propiedades mecánicas del polibutadieno (PBD), usando un polímero de configuración semi rígida, para lo cual se escogió el diacetato de celulosa (DAC).

Primeramente, se determinó la incompatibilidad de los dos polímeros (requisito para materiales compuestos), pero se requería que ambos polímeros tuvieran una buena adhesion quimica; lo cual fué obtenido modificando químicamente el PBD y el DAC, produciendo dos materiales diferentes.

La caracterización química indicó la adhesión de estos polímeros; esta parte del trabajo ha sido muy importante ya que se dedicó mucho tiempo a la experimentación se encontraron así, las proporciones y condiciones a las que se tiene que realizar la funcionalización de los dos polímeros. El análisis de la caracterización también se realizaron para cada funcionalización.

El análisis morfológico se determinó a los dos tipos de materiales, PBD-DACf y PBDf-DAC, presentando todos el efecto de la composición química en la estructura de los microdominios mesomórficos con estructura laminar (bandas).

Las distancias promedio entre las bandas de estas microfotografías estan entre 2 y 8 μm y la longitud de ellas esta en el intervalo de 65 a 120 μm dependiendo solo de la concentración.

Fué posible obtener una correlación entre la fracción volumen de DAC y la separación de las bandas, notándose que, conforme aumenta la cantidad de DAC se incrementa la separación de las bandas casi en forma lineal. Estos resultados eran de esperarse ya que cuando la concentración del DAC aumenta, las fuerzas de segregación también aumentan dando como consecuencia un incremento en la separación de las bandas

Todo esto significa que el tamaño y la forma de estos dominios son típicos en el sistema. Estos resultados son fundamentalmente relevantes por muchas razones:

1. La caracterizacion morfológica de materiales nuevos es un logro por sí mismo.

2. El haber encontrado características morfológicas constantes en el material en un amplio rango de composiciones es relevante para desarrollos tecnológicos futuros

3. Materiales poliméricos con posibilidad de ser degradables representa un reto exitante y un novedoso campo de investigación.

En cuanto a las pruebas mecánicas, sólo se realizaron al composito PBD-DACf, ya que éste se obtendría por mezclado en solución y entonces se evitarían los efectos del esfuerzo cortante al usar mezclado físico que tendrían que haberse considerado para el otro material, PBDf-DAC.

Las pruebas mecánicas indican que el composito PBD-DACf es extremadamente sensible al contenido de DACf; se observa claramente como incrementa el módulo de Young con un incremento de la composición de DACf. El material no dá evidencia de tener un régimen plástico para las condiciones esfuerzo y deformación usadas. Pero si es posible observar dos diferentes régimenes en los módulos de Young cuando son comparados los datos experimentales con los obtenidos por el modelo de Kerner; uno de estos regímenes se encuentran en bajos contenidos de DACf (no más del 15% en peso) con un incremento en el módulo elástico de 0,44 MPa como función de la composición y la otra zona corresponde a los altos contenidos de DACf, entre 15 y 30 % en peso, teniendo un incremento en el módulo elástico de 1.25 MPa también como función de la concentración de DACf.

Las curvas esfuerzo- deformación indican una buena adhesión entre los dos polímeros, presentando estas propiedades los beneficios de la funcionalización química del DAC y haciendo un material más homogeneo.

Creo que el objetivo principal del trabajo se realizó de una forma muy satisfactoria. De este Trabajo se realizaron tres artículos de Investigación para publicación, uno de los cuales ya esta publicado[19], otro más está en espera de aceptación[20] y un tercero en revisión para ser enviado.

APENDICE A

PREPARACION DEL DIACETATO DE CELULOSA[6,7]

Se requiere que el diacetato de celulosa tenga un grado de sustitución bajo, para evitar problemas de estérisis entre las moléculas del diacetato de celulosa y las del grupo funcional cloruro de meta-acriloílo, por tal motivo fué necesario preparlo en el laboratorio. La técnica utilizada esta reportada en la literatura[17,18] y consiste en utilizar de materia prima el algodón grado medicinal, llevándose a cabo una acetilación y posteriormente una hidrólisis para obtener el DAC.

I. TECNICA EMPLEADA PARA LA PREPARACION DEL DAC EN EL LABORATORIO

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

i) Acetilación

Se compacta en un matráz erlenmeyer 60 g de algodón grado medicinal y se agrega lentamente ácido acético hasta la saturación durante 1 h. Después se le agrega una solución de ácido acético y anhídrido acético al 50%, usando como catalizador el ácido sulfúrico concentrado (3.5 ml), se agita con una varrilla de vidrio evitando que la temperatura de la mezcla sea mayor a 30°C. Posteriormente sedeja con agitación externa durante 3 h. Luego de éste tiempo se deja reposar 12 h.

Con el procedimiento anterior es obtenido el triacetato de celulosa (TAC), entonces para obtener el diacetato de celulosa (DAC) es necesario lavar la solución.

ii) Hidrólisis

A la mezcla formada se le agrega una solución acuosa de ácido acético al 50% en peso, agitando externamente durante 48 h. Luego se deja reposar la mezcla durante 3 días.

Posterior a éste tiempo se realiza un muestreo de la siguiente forma:

Se precipitan 10 ml de la solución en agua destilada para eliminar el ácido acético hasta obtener un pH mayor a 6. Es lavada ésta solución varias veces hasta eliminar el olor del ácido acético.

Luego es secado a vacío el producto a una temperatura menor de 50°C y se prueba su solubilidad en acetona. En la tabla A.I se presentan los resultados del *muestreo de solubilidad para obtener el* DAC.

RESULTADOS DEL MUESTREO PARA OBTENER DAC

TABLA A.1. SOLUBILIDAD DEL DAC PREPARADO EN EL LABORATORIO.

Muestra (seca)	Solubilidad en : Acetona	Cloroformo
1	I	S
2	I	S
3	pS	pS
4	pS	pS
5	S	pS
6	S	I
7	S	I

II. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DEL DAC

El análisis se realiza comparando los resultados espectroscópicos del DAC preparado en el laboratorio (con algodón grado medicinal) con el DAC referencia "Aldrich".

ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO

El equipo utilizado es un FTIR Nicolet MX-1.
Las muestras fueron preparadas en pastillas en una mezcla con bromuro de potasio.

En la figura A.1 se muestra el espectro de FTIR para el DAC de referencia.

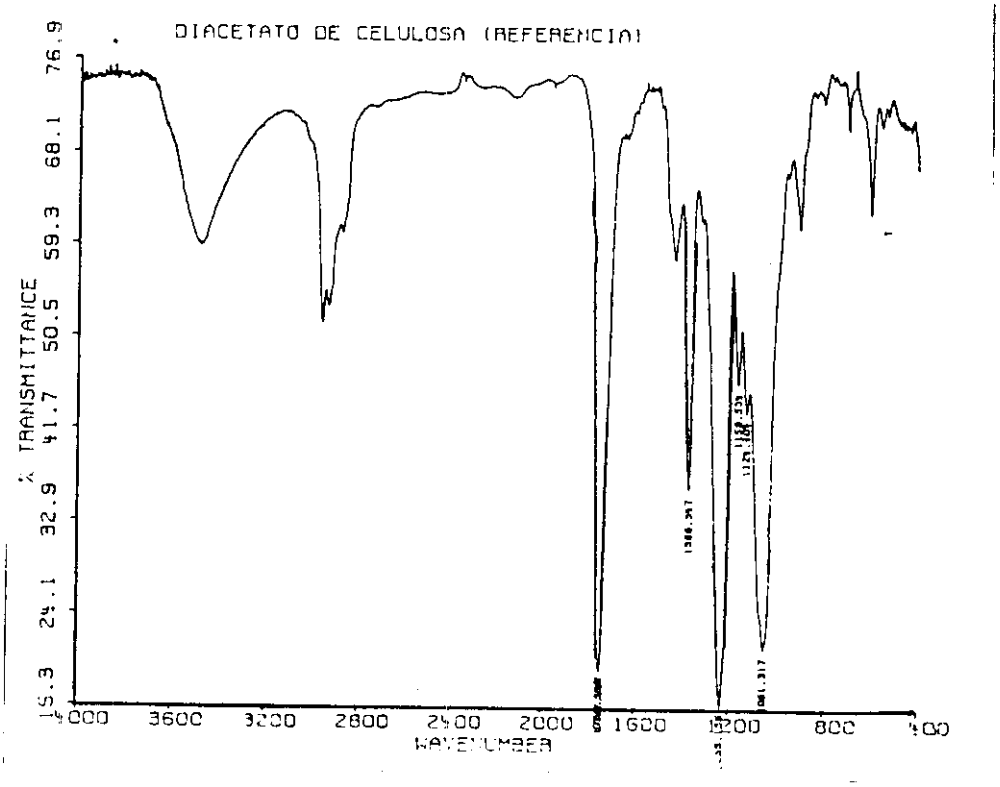


Figura A.1 Espectroscopía FTIR para el DAC (referencia "Aldrich Co.")

La figura A.2, muestra el espectros IR para el DAC preparado con algondón grado medicinal en el laboratorio, las bandas características a este compuesto son 3500 cm^{-1} para el grupo OH- del DAC, 1368 cm^{-1} de los CH- , 1233 cm^{-1} de grupo C-O del acetato y 1051 cm^{-1} del grupo C-O del alcohol primario y que corresponden al DAC de referencia (Aldrich Co.).

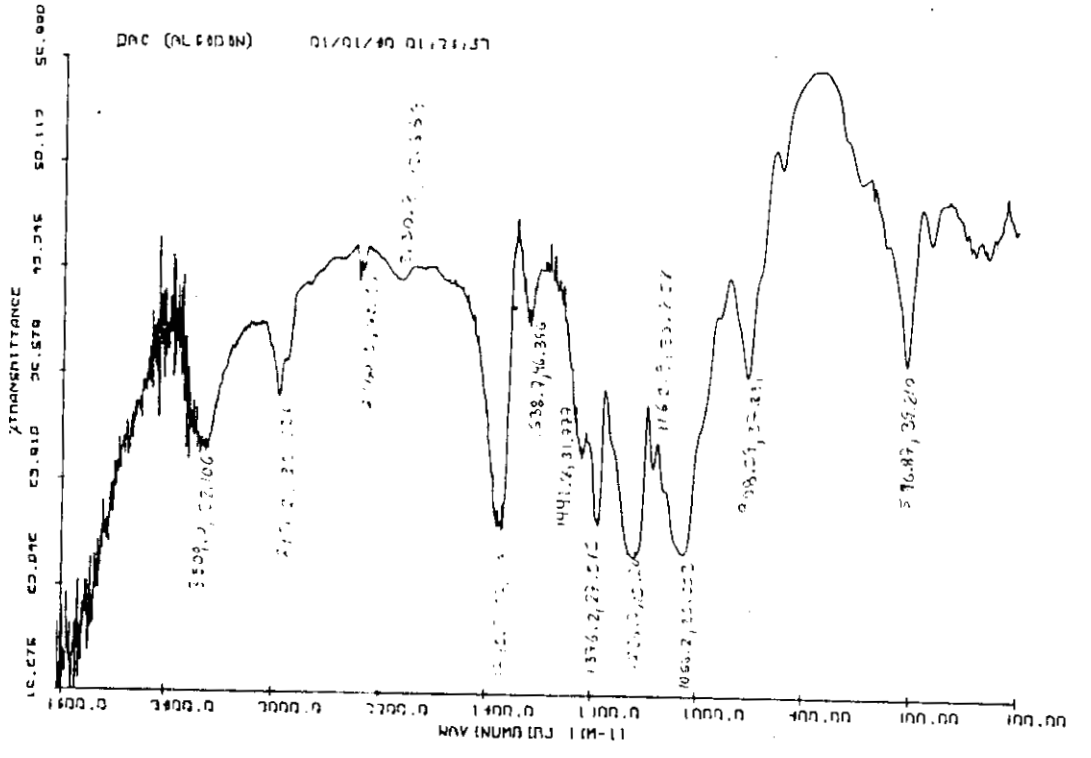


Figura A.2 Espectroscopía FTIR para el DAC preparado con algodón grado medicinal en el laboratorio.

ANALISIS ULTRAVIOLETA VISIBLE (U V)

El equipo usado es un espectrofotómetro UV-visible Perkin-Elmer modelo Lamda 5.

Se obtienen los espectros para el DAC de referencia y el DAC preparado con algodón grado medicinal. Las muestras se prepararon en una solución de concentración baja $1x10^{-3}$ mgr/ml y el solvente utilizado fué el THF. La muestra de DAC- referencia presenta su señal en 300 nm.

En la figura A.3 se muestra el espectro para el diacetato de referencia (DAC marca Aldrich).

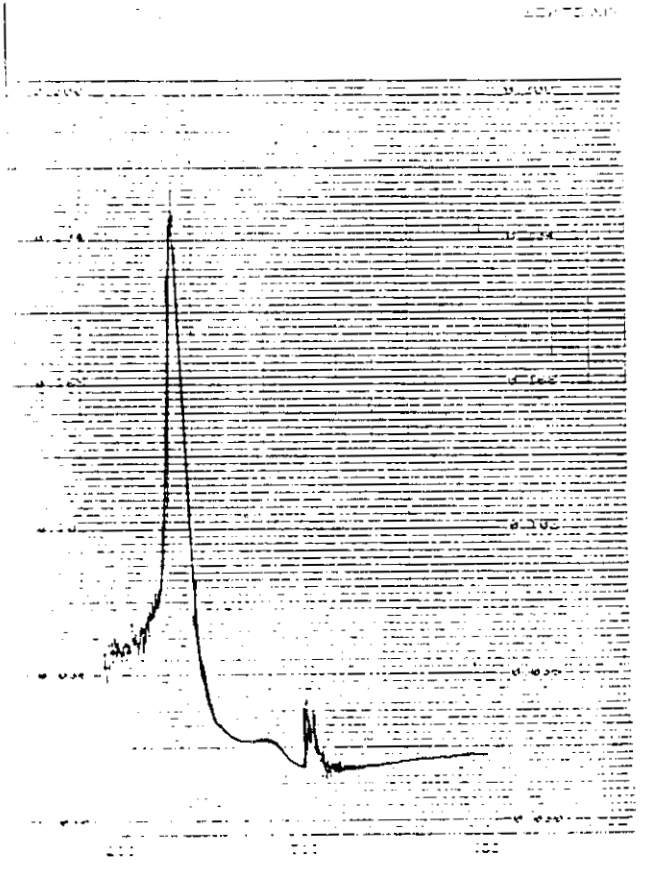


Figura A.3 Espectrocopía UV para el DAC-Referencia

En la siguiente figura A.4 se muestra el espectro de UV del DAC está absorbiendo en la longitud de onda 303.6 nm.

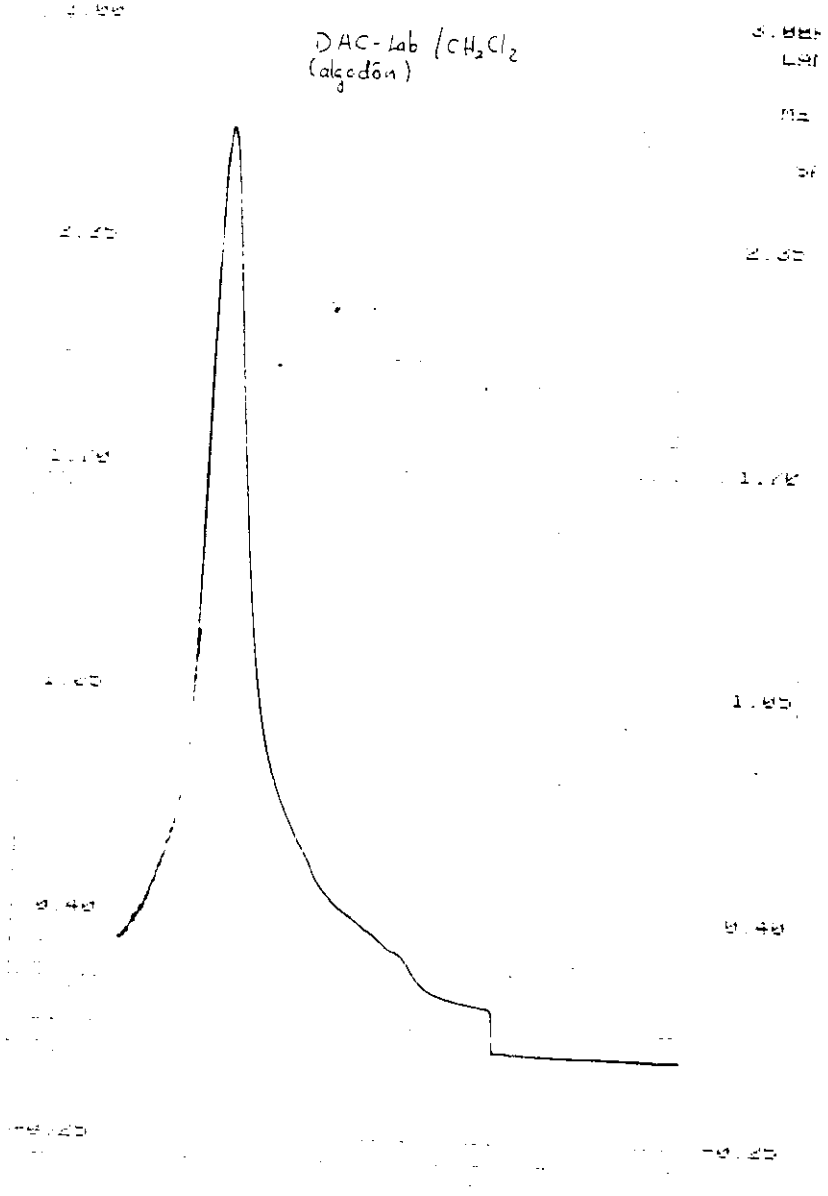


Figura A.4 Espectroscopía UV para el DAC-algodón grado medicinal

ANALISIS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (NMR)

En la figura A.5 se muestra el espectro NMR para el DAC preparado en el laboratorio, indicado un grado de sustitución de acetatos en el DAC de 3.0.

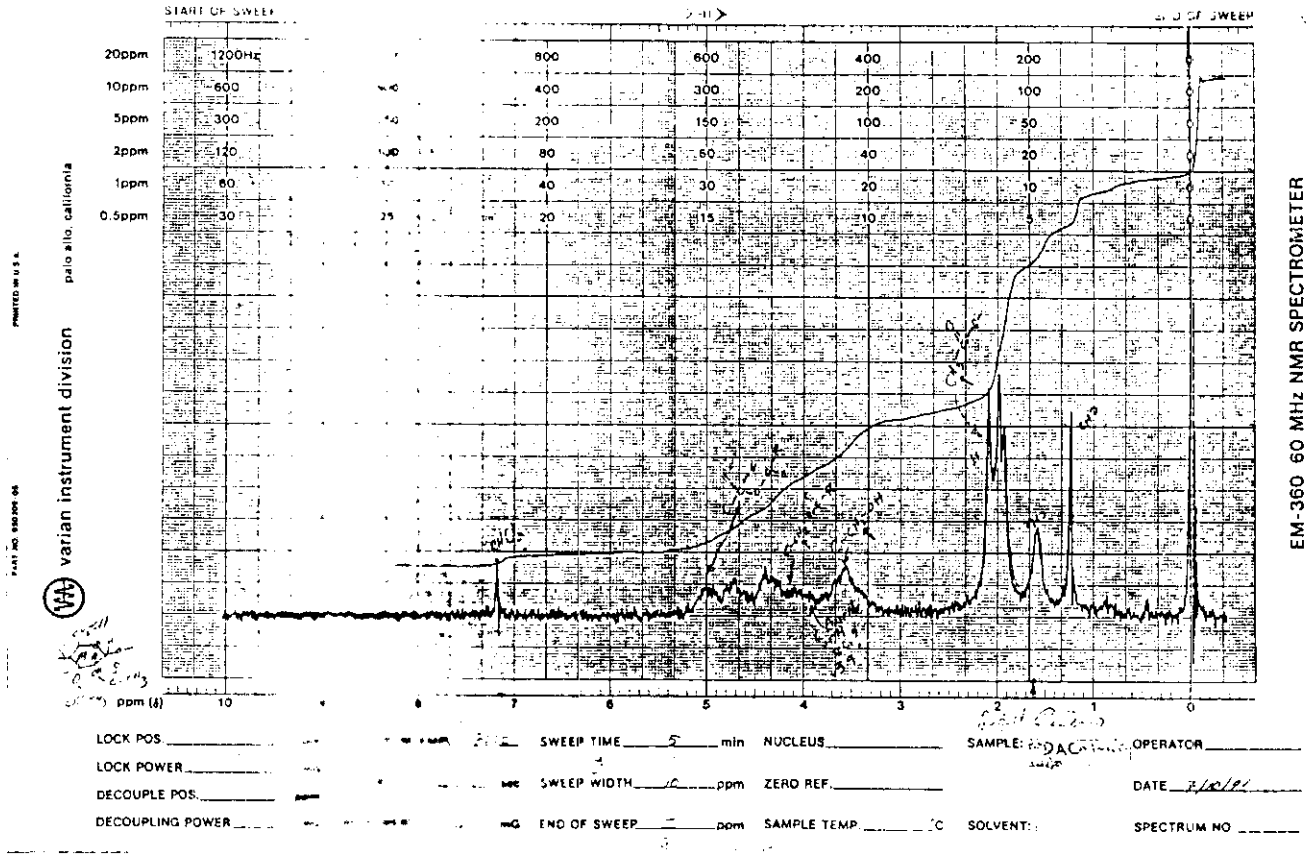


Figura A.5 Espectro NMR para el DAC-algodón grado medicinal.

De los resulatdos obtenidos mediante las técnicas de FTIR, UV y NMR se concluyó que no era necesario preparar el DAC en el laboratorio ya que se obtendrían los mismos resultados que con el DAC de Aldrich; ya que su grado de sustitución de acetatos no era significativamente pequeño como se requería y la preparación era realmente laboriosa, por tal razón se dedicidió no usar el DAC preparado en el laboratorio.

APENDICE B

ARTICULOS REALIZADOS CON EL TRABAJO DE INVESTIGACION
(Hojas anexas)

MATERIALS LETTERS

Article number
ML-BLUE
Editor's No We 908

Title Morphological Characterization of Polybutadiene-Cellulose Diacetate Composites

Author(s) G. Hernandez, R. Rodriguez, M. Garcia-Garduno and V.M. Castano

Number of pages of ms 11 Number of figures 6 Number of tables 1

Received 8/25/93 Revised 11/16/93 Accepted 11/22/93

This paper has been accepted for publication, and is expected to appear in one of the forthcoming issues.

J.H. Wernick

J.H. Wernick, EDITOR

Corrections and modifications

Minor corrections should be sent directly to the publisher (see below). They may be collected in a letter, or sent in the form of a corrected manuscript, which should clearly show all deviations from the original text. The publisher may decide to resubmit corrections to the editor.
Extensive modifications should be submitted to the editor, in the form of a corrected manuscript in duplicate, one copy clearly showing all deviations from the original text. Simultaneously, the publisher should be notified to hold publication.
Authors may be charged for the costs of necessary retypesetting.

Correspondence

All correspondence with the editors or the publisher should contain full reference to the paper concerned, i.e. the names of all the contributors, the full title, as well as the name of the journal plus the article number (given in the box in the upper right-hand corner of this form).
Correspondence to the publisher should be addressed to Ms. Yvonne Philippo, Editorial Department, North Holland Physics, P.O. Box 103, 1000 AC Amsterdam The Netherlands; telefax number 31-20-5862319; electronic mail: RFC822: nhpdesked @ elsevier.nl. A prompt reply may be expected whenever appropriate. If no reaction is received within three weeks, authors are kindly requested to seek contact again.

NORTH-HOLLAND

Volume 18, No. 5,6 February 1994

MATERIALS LETTERS

AN INTERDISCIPLINARY JOURNAL AFFILIATED WITH THE MATERIALS RESEARCH SOCIETY
DEVOTED TO THE RAPID PUBLICATION OF SHORT COMMUNICATIONS ON THE SCIENCE, APPLICATIONS AND PROCESSING OF MATERIALS

PRINCIPAL EDITORS: J.H. WERNICK, A.F.W. WILLOUGHBY

LAST ISSUE OF THIS VOLUME / THIS ISSUE IS PART OF THE 1993 SUBSCRIPTION PROGRAM

Materials Letters 18 (5,6) 247–370 (1994)

NORTH-HOLLAND

ials Letters 18 (1994) 353–357
land

MATERIALS LETTERS

Morphological characterization of polybutadiene–cellulose diacetate composites

Genoveva Hernández, Rogelio Rodríguez
Physics Department, Universidad Autónoma Metropolitana, Apartado Postal 55-534, Mexico, D.F. 09340, Mexico

Margarita García-Garduño and Víctor M. Castaño [1]
Instituto de Física, U.N.A.M., Apartado Postal 20-364, México, D.F. 01000, Mexico

Received 25 August 1993; in final form 16 November 1993, accepted 22 November 1993

composite material, prepared by mixing polybutadiene (PBd) (commercial sample) and cellulose diacetate (DAC) chemically functionalized in our laboratory, was studied. In this composite, DAC is a bio-degradable modifying material (with a concentration between 5 and 15 vol%), while the PBd is the continuous phase. The addition of a small amount of the modifier drastically changes the properties of the continuous matrix. Due to the semi-rigid character of the DAC molecule and the very small miscibility between these polymers, the discrete phase formed by DAC is anisotropic, leading to a strong modification of the mechanical properties of the material. In order to improve the adhesion between the two phases, the DAC molecules were chemically functionalized. This is an important feature for good performance of the composite in terms of its mechanical properties.

troduction

mposite materials are relatively novel and com- m e than one desired property in a single ma- l. Generally speaking, composite materials con- of two or more different materials that form ns hat are large enough to be considered as nu as (usually with sizes between 10 and 1000) n the case of polymer-based composites), and h : strongly bonded to each other at their in- ces There are many different kinds of compos- naterials, among them one can mention con- alloys, porous and cracked media, reinforced er, tc.

the recent past, too much effort has been de- l to study how the mechanical properties of these (or more) phase materials are affected by both nic ostructure and the volume fraction of the s contained in them [1–4]. In particular, poly- ar d composite materials are receiving a great of tention, not only for their immediate tech- ical applications [5], but also for the enormous versatility they offer in terms of compositions and microstructures. Indeed, blending inmiscible polymers is now a common way for possibly obtaining a material with novel and better properties which neither of the starting materials possess [6,7]. Moreover, due to their interesting mechanical properties, rubbers are widely used in industry along with blends and composites in which rubbers contribute to a great extent.

On the other hand, the study of bio-degradable polymeric composite materials is an attractive field of research, which will help in attaining ecologically safe world. Accordingly, the present report deals with the preparation and morphological characterization of a rubber-modified material. The modifying agent is a bio-degradable natural-based polymer which, hopefully, will help to produce a strong and ecologically acceptable engineering material. Thus, the main interest in doing this work is to study the morphology of the discrete modifier phase in a composite formed by polybutadiene modified with cellulose diacetate. The morphology of the discrete phase and the adhesion between these phases, control to a large extent the mechanical properties of the composite material,

wh correspondence should be addressed.

577x/94/$ 07.00 © 1994 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
0 7-577X(93)E0205-M

and thus the morphology was the key parameter for study in this investigation.

2. Sample preparation

2.1. Chemical functionalization of polybutadiene and DAC

The composites were prepared by mixing commercial polybutadiene (PBd) (Industrias Negromex S.A., México) and cellulose diacetate (DAC) (Aldrich Co.) which were previously functionalized as described in ref. [8]. The compositions and conditions of the mixing are given in table 1. The mixing was done mainly in solution for reasons that will be discussed later, and also with a high-shear mixer (physical stirring) to determine the influence of these parameters on microstructure.

PBd and DAC are practically immiscible and therefore appropriate for preparing a composite, because this feature helps in obtaining a two-phase material where one of the phases yields mezomorphic domain; the size of this phase or domain plays an important role for obtaining the desired properties. However, one of the most important aspects of a composite, if good performance is to be obtained, is the interfacial adhesion between the phases. In order to have good adhesion, one of the materials was chemically functionalized. With this procedure it was possible to modify, and somehow to control the adhesion and the segregation between both kinds of polymers.

The functionalizing of DAC [9,10] was carried out in order to transform into an ester its primary hydroxyl. This was done by using methacryloyl chloride (Aldrich Co.) as a catalyst and 3,5-dinitrobenzene (Aldrich Co.) as the inhibitor. Adhesion was done through a chemical link between the double bond of the functionalized DAC and the double bound of the PBd by using azo-izo-butile nitrile (AIBN) as the initiator.

The functionalizing of PBd [11] was made by an addition reaction between the PBd and maleic anhydride. The chemical link in the mixture was achieved by converting into an ester the primary hydroxyl of DAC with the double bond of the substituting group (anhydride maleic) linked to PBd; in this case the catalyst used was *p*-toluene sulfonic acid.

Table 1
Compositions and mixing conditions

Sample	Composition (wt%)	Type of mixing
1	90 PBf	[illegible]
2	10 DACf	[illegible]
3	10 DACf	solution
4	10 PBf	physical
5	15 PBf	physical

2.2. Scanning electron microscopy

The sample was prepared by including the composite in a commercial microtome resin Polybed 812 (epon) to provide the sample with the required mechanical properties in order to obtain very fine cuts (of the order of 5 to 7 μm). The sample was placed in a mould and covered with the epon resin. The system was heated to 60°C for 24 h. After this, the system was ready to be cut by a microtome (Sorvan Porter Blum MT2). The slides were placed in a sample holder glued with colloidal silver and stained with osmium tetroxide vapors for 10 min. Once the slides were stained, they were coated with gold by sputtering. Samples prepared in this way were analyzed by scanning electron microscopy (SEM, JEOL model 5200) in the secondary electron mode.

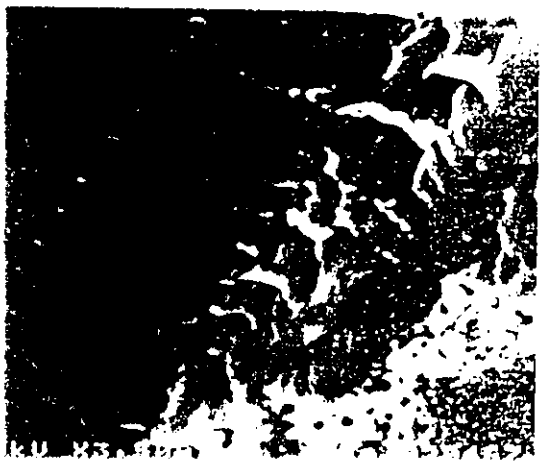
3. Results and discussion

The mechanical properties of composites are strongly dependent on the morphology of the material. The size and shape of the mezomorphic domains and their volume fraction control to a large extent the physical properties of the material. The size and shape of the domains depend, among other things, on the chain morphology and the segregation effects between both kinds of polymers. The mixing process is also an important factor for preparing composites. When the mixing process is carried out in solution, all internal stresses are canceled out, producing a material with a morphology that is in equilibrium. Most of the samples were mixed in solution in order to avoid all the parameters related to me-

ınical mixing; in this case, only the chemical com-
ition was controlled.

or this composite, the semi-rigid nature of the C makes the mezomorphic domains to have a lo-y anisotropic shape. In fig. 1, a SEM micrograph he composite prepared as mentioned, with 10% C and 90% PBd, is shown. Because the PBd was ned with osmium, the white part of the micro-ıh corresponds to the cellulose phase and the black to the rubber. As can be noticed, besides the ;ence of small and regular voids, due to both the ing conditions and shrinkage, the discrete phase uite asymmetrical. Locally, the discrete phase is ered in parallel strips (see arrow in fig. 2, where subscript "f" stands for "functionalized"). In or-to prove that these features (bands) were the do-ns of the cellulose and not the tracks produced the cutting blade of the microtome, the sample rotated 90° and the cuts were performed again fig. 3); the tracks in this case were perpendic-to the former, which demonstrated that the ob-ved morphologies truly correspond to the sample are not artifacts of the preparation procedure. n when there are local anisotropies in the ma-al, macroscopically this material is completely ropic, because there is not any preferential di-ion in the material.

ome of the samples were also prepared by phys-mixing, using a high shear mixer (Rheomex



1. SEM micrographs of samples of PBf (90%) DAC (10%) ared by mixing in solution.

Fig. 2. SEM micrograph of samples of PB (90%)–DACf (10%) mixed in solution.

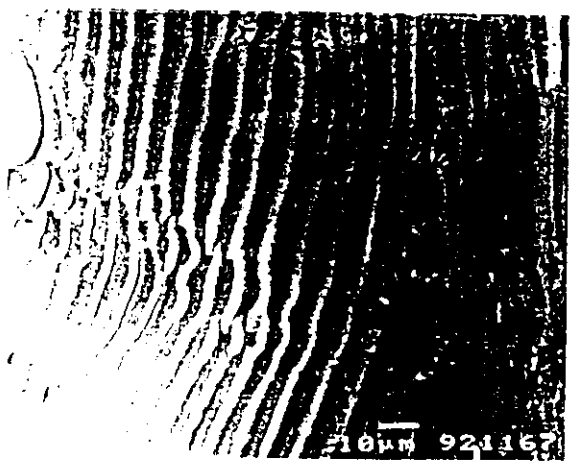


Fig. 3. SEM micrograph of samples of PB (90%)–DACf (10%) mixed in solution but cut at 90° with respect the previous one.

254). As can be seen from figs. 4 and 5, it is possible to observe the discrete phase as parallel strips. Also, it is interesting to note the laminar structure that is similar to those found in samples mixed in solution; this means that these morphologies are intrinsic to the composite and are not produced by the high shear condition.

As can be seen from figs. 4 and 5, the effect of the mixing processes has not noticeably influenced the structure of the discrete domains; the same parallel strips are obtained. For figs. 1 and 2 the average dis-

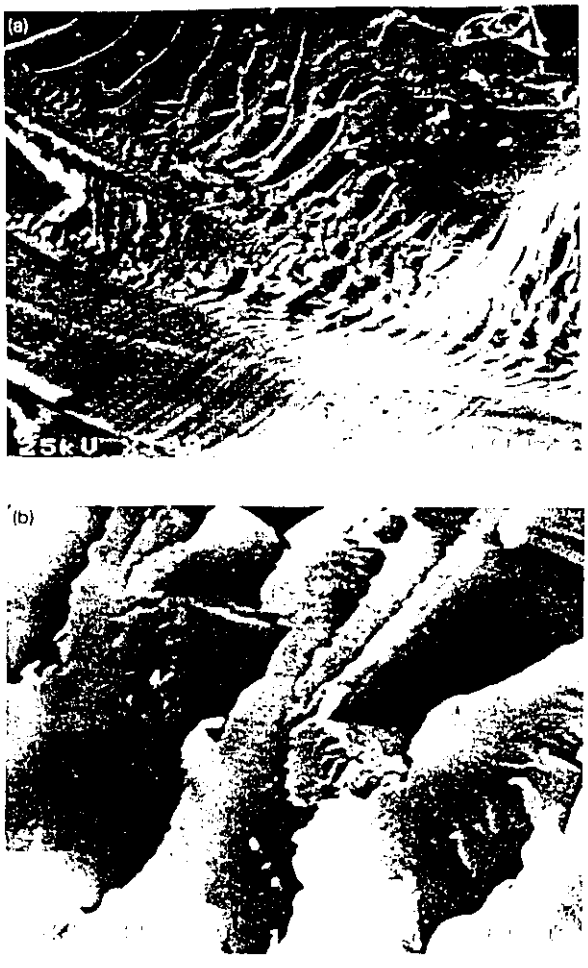


Fig. 4. (a) and (b) SEM micrographs of samples of PBI (10%)–DAC (90%) physically mixed.

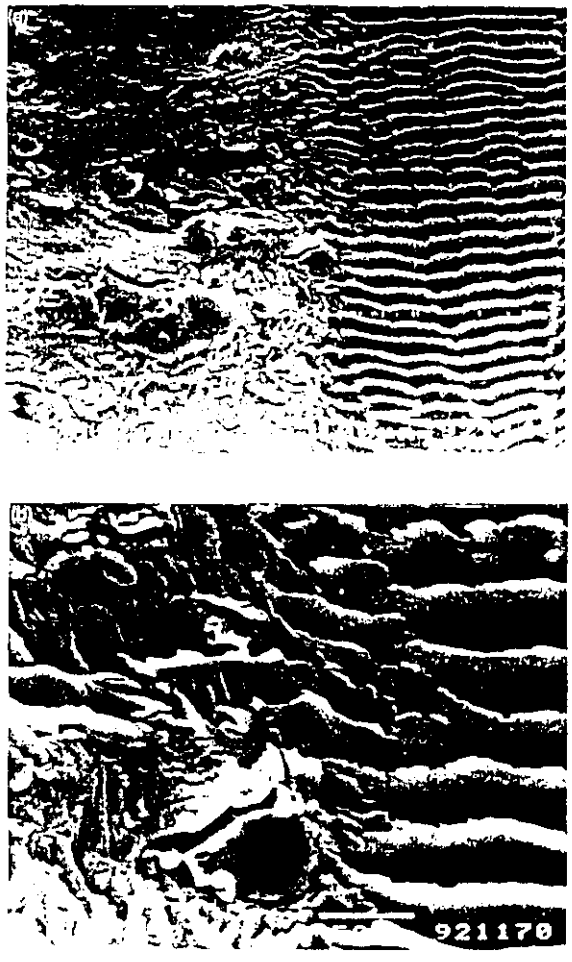


Fig. 5. (a) and (b) SEM micrographs of samples of PBI (15%)–DAC (85%) physically mixed.

tance between the strips (i.e. the thickness of the strips) ranges from 2 to 8 μm depending on concentration, while their length is in the range of 65 to 120 μm. It was possible to obtain a correlation between the volume fraction of DAC and the strips' separation; this is shown in fig. 6. As can be seen from this figure, as the amount of DAC in the composite is increased, the strip thickness increases almost linearly. This result is expected because when the DAC concentration is increased, the aggregation forces are also increased, increasing in turn the thickness of these strips.

Several chemical compositions of the composite were prepared, with the volume fraction of the modifier in the range 5 to 15%. In all these composites, the anisotropic structures were also observed, producing similar microstructures. This means that the size and shape of the domains are typical of this system. These results are extremely relevant for a number of reasons. Firstly, the morphological characterization of these novel materials is alone a plus. Secondly, the finding of constant morphological features in a material with a relatively wide range of composition is relevant for future technological developments since the control of morphology, especially anisotropic features, is the key to model and design engineering materials. Thirdly, these polymeric materials which are bio-degradable, represent

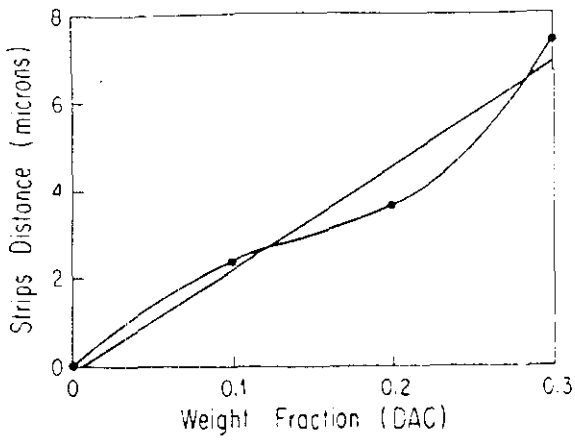


Fig. 6. Plot of the strip thickness versus weight fraction of DAC, obtained from the SEM micrographs.

an exciting challenge for research and development.

4. Conclusion

A composite material was prepared by mixing PBd and DAC, the latter in small proportions. Different volume fractions of the modifier were used in order to observe the effect of the chemical composition on the structure of the discrete domains. Very anisotropic mezomorphic domains were observed consistently in all the samples, with laminar microstructures. These structures change drastically the mechanical properties of the material and shall be taken into account for further research in this area. Further studies of microstructural morphology, as a function of other physical and chemical variables will be undertaken along with full mechanical characterization as well as degradability analysis.

Acknowledgement

Some of the authors (GH and RR) wish to acknowledge the financial support of CONACYT (Convenio 1333-A906, No. 2115-030310) and Industrias Negromex S.A. de C.V. (Convenio No. 2115-30150). The technical help of Miss Guadalupe Palma Rocha, Mrs. Jacqueline Cañetas, Mr. Alfredo Maciel and Mr. Braulio Centeno, is also gratefully acknowledged.

References

[1] Z. Hashin, J. Appl. Mech. 50 (1989) 481.
[2] A. Echte, Rubber Toughened Plastics, Am. Chem. Soc. Ser. 222 (1989).
[3] R.A. Dickie, Polymer blends, Vol. 1 (Academic Press, New York, 1978).
[4] C.B. Bucknall, Comprehensive polymer science, Vol. 2 (Pergamon Press, New York, 1989).
[5] D. Hull, An introduction to composite materials (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1981).
[6] M.J. Rivera-Gastelum, J.E. Puig, M.V. Monroy, M. García-Garduño and V.M. Castaño, Mater. Letters 15 (1992) 253.
[7] M.J. Rivera-Gastelum, O. Robles-Vázquez, J.E. Puig, M.J. García-Garduño, V.M. Castaño and V.M. Monroy, Mater. Letters 17 (1993) 84.
[8] G. Hernández, R. Rodriguez, J. Cardoso and H. Vázquez, J. Mater. Res., submitted for publication.
[9] V.M. Monroy and J.C. Galin, Polymer 25 (1984) 121.
[10] S. Sapicha, F.J. Pupo and P.H. Schrether, J. Appl. Polym. Sci. 37 (1989) 233.
[11] F. Ferrero, M. Panetti and B.G. Saracco, Chemicoa e Industria 66 (1984) 3.

BIBLIOGRAFIA

1.- Hashin, Z., "Analysis of Composite Materials ",J.Appl.Mech., 50, 481-505 (1989).

2.- Schmitt, J. B., "Polymer Alloys - Their Structure, Morphology and Propierties", Angeww.Chem.Int.Ed.Engl., 18, 273-295 (1979).

3.- Hull, D., "An Introduction to Composites Materials", Cambridge University Press, Cap. 1, (1981).

4.- Saleem, M., Baker, W. E., "In Situ Reactive Compatibilization in Polymer Blends: Effects offuntional group concentrations", J.Appl.Polym.Sci.,39,655-678 (1990).

5.- Rudin, A., The Elements of Polymer Science and Engeneering, Cap 12, 434-437, Academy Press (1982).

6.- Paul, D. and Newman, S.,Polymer Blends, Cap. 1-6, Academy Press, NY, (1979).

6´.- Olabisi, O., Robeson, LI.M., Shaw, M.T.," Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press

7.- Walsh, J. D., "Polymer Blends", Vol. 5.

8.- Kobertein, J. T., "Polymer Interface Structure and Propierties" in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 2a. ed., Wiley, N. Y., Vol. 8, (para publicación).

9.- Ferrero, F., Panetti, M. y Saracco, B.G., "Cinetica della reazione di maleinizzazione di oligomer del butadiene", Chemica e Industria, 66, 03-06 (1984).

10.- Gaylord, G., Metha, G.N., Kumar, R. and Tuzi, M., " High Density Polyethylene-g-Maleic Anhydride Preparation in Presence of Electron Donors", J.Appl.Polym.Sci. 38,359-371 (1989).

11.- Hernández, R. R. y Romero, A. S., "II Curso de Microscopía Electronica de Barrido y Microanálisis", U. de G. (1993).

12.- Buzzola, J. J. and Rusell, D. L., "Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists", Cap.2, 28-30.

13.- Dickie, R. A.,Polymer Blends,1,353-391, Cap. 8, Academy Press,N.Y (1978).

14.- Landan,L., Theory of Elasticity, Cap. 1 y 4, Addison Wesley (1984).

15.- Rodríguez, F., "Principios de sistemas poliméricos", Tabla A5-3, 544. Manual Moderno (1982).

16.- Kraus, G. and Gruver, T. J., "Rheological Properties of Multichain Polybutadienes", J.Polym.Sci..Part A, 3, 105-122 (1965).

17.- Lampman, M. G.,Ford, M.G., Hale, R. W., et al."Polymer Preparations in the Laboratory', J.Chem.Educ., 56, 9626-628 (1979).

18.- Malm, J. C. and Tanghe, J. L.,"Chemical Reactions in the Making of Cellulose Acetate",Ind.Eng.Chem., 47, 5 (1955).

19.- Hernández, G., Rodríguez, R., García-Garduño, M.V. y Castaño, V.M., " Morpfological Characterization of Butadiene-Cellulose Diacetate Conposites", Materials Letters 18, 353-357 (1994)

20.- Hernández, G., Rodríguez, R., García-Garduño, M.V., Castaño, V.M., y Maciel, A."Mechanical Characterization of Butadiene-Cellulose Diacetate Conposites",Journal of Polymer applied,(para publicación).

TABLAS PARA LA CARACTERIZACION QUIMICA:

21.- Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J. and Simon, W.,Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, (1989).

22.- Silverstein, N.R., Bassler, G.C., Marril, C.T., Spectrometric Identification of Organic Compounds.

23.- Persok, L. R. y Shields, L. D., "Métodos Modernos de Análisis químico",Cap. 11-12, Ed. Limusa (1990).