

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



TESIS

**Desarrollo y evaluación de polímeros resistentes al impacto
utilizando hules modelo de nueva generación**

Presentado por:
Oscar Oziel Martínez Arreazola

Para obtener el Grado de:
MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesor: Dr. Ramón E. Díaz de León Gómez

Saltillo, Coahuila

16 Febrero de 2012

RESUMEN	I
1. INTRODUCCIÓN	1
2 ESTADO DEL ARTE.....	3
2.1 ¿QUE ES EL ABS?	3
2.2 FENÓMENOS DE FORMACIÓN DE MORFOLOGÍA.	6
2.2.1 <i>Separación de fases</i>	6
2.2.2 <i>Co-continuidad</i>	7
2.2.3 <i>Inversión de fases</i>	8
2.3 FACTORES QUE AFECTAN LA INVERSIÓN DE FASES.....	9
2.3.1 <i>Corte</i>	9
2.3.2 <i>Viscosidad</i>	10
2.3.3 <i>Tensión interfacial</i>	10
2.3.4 <i>Formación de partículas</i>	10
2.3.5 <i>Tamaño de partícula</i>	11
2.4 REACCIONES DE INJERTO.....	11
2.5 PROCESOS PARA ABS	12
2.5.1 <i>Proceso en masa</i>	13
2.5.2 <i>Proceso en masa-suspensión</i>	17
2.6 VARIABLES EN LA SÍNTESIS DE ABS.....	18
2.6.1 <i>Efecto del tipo de iniciador</i>	18
2.6.2 <i>Efecto del agente de transferencia de cadena</i>	21
2.6.3 <i>Concentración de AN y St</i>	22
2.6.4 <i>Influencia de la concentración y tipo de hule</i>	22
2.6.5 <i>Efecto de la agitación en el medio</i>	24
2.7 IMPORTANCIA COMERCIAL	25
2.8 ANÁLISIS DE DESEMPEÑO	27
2.8.1 <i>Análisis dinámico-mecánico en estado sólido</i>	27
2.8.2 <i>Resistencia mecánica a la tensión</i>	29
2.8.3 <i>Respuesta mecánica de los materiales poliméricos multifase</i>	30
2.8.4 <i>Resistencia Impacto</i>	32
3 JUSTIFICACIÓN	33
4 HIPÓTESIS.....	34
5 OBJETIVOS.....	35
5.1 OBJETIVO GENERAL	35
5.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	35
6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	36
6.1 MATERIAS PRIMAS	37
6.1.1 <i>Materias primas utilizadas en la síntesis de ABS</i>	37
6.1.2 <i>Materias primas utilizadas en el medio de suspensión</i>	38
6.2 ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	38
6.3 SÍNTESIS DEL ABS.	39
6.3.1 <i>Preparación del medio de suspensión</i>	40

6.3.2	<i>Observaciones sobre la síntesis de ABS.</i>	41
6.4	PROCESAMIENTO DE ABS	42
6.4.1	<i>Extrusión y estabilización de ABS.</i>	42
6.4.2	<i>Moldeo por inyección de los ABS.</i>	42
6.5	METODOLOGÍA PARA EVALUAR LA VISCOSIDAD, GEL E INJERTO EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN.	43
6.5.1	<i>Muestras de viscosidad.</i>	43
6.5.2	<i>Porcentaje de conversión.</i>	43
6.6	CARACTERIZACIÓN DEL ABS.	44
6.6.1	<i>Contenido de gel.</i>	44
6.6.2	<i>Peso molecular del SAN libre o matriz de SAN en el ABS.</i>	44
6.6.3	<i>Contenido de acrilonitrilo en ABS.</i>	45
6.7	MORFOLOGÍA	46
6.8	PRUEBAS DE DESEMPEÑO	46
6.8.1	<i>Pruebas de resistencia al impacto</i>	46
6.8.2	<i>Pruebas de resistencia a la tensión.</i>	46
6.8.3	<i>Pruebas dinámico-mecánicas en estado sólido.</i>	47
7	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	48
7.1	ESTUDIO SOBRE EL EMPLEO DE INICIADORES MONO Y MULTIFUNCIONALES EN LA SÍNTESIS DE ABS.	48
7.1.1	<i>Caracterización química</i>	51
7.1.2	<i>Caracterización dinámico-mecánica y morfológica.</i>	55
7.1.3	<i>Caracterización mecánica.</i>	61
7.2	ESTUDIO SOBRE EL EMPLEO DE HULES DE DIFERENTE ESTRUCTURA EN LA SÍNTESIS DE ABS.	62
7.2.1	<i>Caracterización química</i>	63
7.2.2	<i>Caracterización dinámico-mecánica y morfológica.</i>	66
7.2.3	<i>Caracterización mecánica.</i>	71
8	CONCLUSIONES	74
	TRABAJO A FUTURO	75
	REFERENCIAS	76
	ANEXO 1. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE SÍNTESIS	83
	ANEXO 2. ESPECTROS DE RMN OBTENIDOS DE CADA MATERIAL.	84
	ANEXO 3. MECANISMOS PROPUESTOS EN LOS INJERTOS AL PB.	89

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de poli (acrilonitrilo-butadieno-estireno) ABS por el método de masa-suspensión de tipo batch, partiendo de cuatro hules de distinta macro y micro estructura molecular, además de estudiar el efecto de iniciadores multifuncionales en la propiedad de resistencia al impacto. Los hules empleados fueron el polibutadieno (PB) alto cis, PB medio cis, un PB radial con micro estructura aleatoria (forma estrella) y un copolímero St-PB 10:90. Los iniciadores empleados en este proyecto fueron el peróxido de bifenilo, Luperox 256 y 331 (iniciadores comerciales difuncionales), y el iniciador J-Web (iniciador tetrafuncional). Se realizaron 10 materiales en total, encontrando que los ABS sintetizados a partir de los iniciadores L-256 y J-Web son los que mejor resultado de resistencia al impacto mostraron, siendo el ABS obtenido a partir de PB medio cis el que se puede considerar como ABS de alto impacto debido a que con el iniciador L-256 presenta valores de 452 J/m, en cambio el PB alto cis y el PB radial presentan valores del rango de 330-400 J/m para el iniciador de L-256 y de 230-270 para el J-Web. En cambio, independientemente del iniciador, los ABS obtenidos a partir del copolímero 10:90 presentan valores de bajo impacto. Además, los materiales obtenidos se sometieron a caracterización química para determinar parámetros como grado de injerto (GD), densidad de injerto (N_T), índice de hinchamiento (IH), peso molecular de la matriz ($M_{W_{PSAN}}$), porcentaje de acrilonitrilo final (%An) y conversión de la reacción al pasar a suspensión ($X_{suspensión}$). Otro aspecto de la investigación fue el comportamiento morfológico de los materiales, y se encontraron morfológicas de tipo salame para el PB alto cis, y morfológicas tipo varilla para los otros hules. Y se estudió el comportamiento dinámico-mecánico de los materiales en el estado sólido.

1. INTRODUCCIÓN

Partiendo de una manera general, el hecho de reforzar polímeros termoplásticos frágiles a través de la incorporación de hule provoca un incremento considerable en su tenacidad, lo cual provoca que dichos materiales aumenten su resistencia al impacto. Actualmente es conocido que el poliestireno (PS) es un polímero termoplástico que cuenta con muy baja resistencia al impacto, sin embargo, el poli (acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) cuenta con mayor resistencia al impacto, y esto se debe al hule que forma parte del ABS. Los polímeros de ABS están compuestos de elastómeros dispersados a manera de partículas injertadas en una matriz de copolímero de acrilonitrilo-estireno (SAN). La conexión química entre las moléculas del elastómero y las del copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) es creada mientras se polimeriza estireno y acrilonitrilo en presencia de elastómero polimerizado. El injerto que resulta sirve para compatibilizar las fases de hule y SAN. Injertar SAN en el hule compatibiliza el hule y los componentes del SAN y le imparte estabilidad dimensional, buena procesabilidad, resistencia química y mejor resistencia al impacto.

Existen diversos factores o parámetros que pueden ser manipulados de forma que se provoquen cambios en las propiedades del polímero final, siendo el tipo de hule uno de los más importantes. Otro factor importante en la síntesis del ABS es el iniciador, ya que este puede afectar la morfología del polímero pues aumenta la velocidad del sistema y provoca que la inversión de fases suceda a diferentes tiempos, según la vida media del mismo. Con ello se pueden obtener diversos rangos de resistencia lo cual permite el utilizar el material para diversos procesos dependiendo de su resistencia.

En el presente proyecto se decidió estudiar la relación síntesis-estructura-propiedades del ABS utilizando diversos iniciadores y hules modelos en la síntesis del mismo, de manera que se obtuvieron rangos amplios de valores de resistencia al impacto, así como diversos sistemas de reacción, además de ser fácilmente procesables. Para dicho trabajo se utilizaron diversos hules, tanto comerciales como de nueva generación, así como cuatro diferentes sistemas de iniciación, destacando el J-WEB, iniciador que presenta una ventana de oportunidad, debido a la poca información que se encuentra en la bibliografía

acerca del uso de estos tipos de iniciadores. Asimismo se llevó a cabo el estudio de diversos factores relacionados con la síntesis del ABS tales como: tipo de hule y tipo de iniciador. Cabe destacar que se utilizaron concentraciones iguales en cada sistema de iniciación y solo hubo variación en el tipo de hule e iniciador.

No obstante, la constante y marcada evolución en la síntesis de nuevos polímeros parece que ha marcado el nuevo rumbo o bien resurgimiento de una “nueva generación de polímeros modificados con hule” tomando como base el principio jerárquico de su obtención, es decir el tipo de hule empleado. En este sentido, recientemente se han desarrollado diferentes tipos de hules en las instalaciones del CID S.A de C.V, los cuales poseen características únicas en cuanto a su arquitectura molecular. Dichas características pueden ser controladas durante la síntesis, y permite diseñar a la medida hules para aplicaciones como modificadores de impacto de matrices basadas en PS. La implementación de estos hules en la síntesis de poliestireno de alto impacto (HIPS) ya está siendo evaluada, sin embargo se considera crucial su validación en la síntesis de ABS.

El presente proyecto pretende conjuntar los potenciales tanto del CID como del CIQA, a fin de desarrollar materiales resistentes al impacto empleando diferentes hules modelo de nueva generación.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 ¿Que es el ABS?

El poli (Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno) (ABS) es un copolímero que se sintetiza al polimerizar estireno (St) y acrilonitrilo (AN) en presencia de un hule, generalmente polibutadieno (PB), donde las composiciones pueden variar de 15-35% acrilonitrilo, 5-30% polibutadieno y 40-60% de estireno. En este polímero se encuentran partículas de hule dispersas en la matriz del copolímero de poli (estireno-acrilonitrilo) (SAN). Dependiendo del tipo de morfología, las dimensiones de la fase dispersa pueden variar entre 0.5-5 μ m. Lo importante de este hecho, consiste en que el desempeño final del ABS queda establecido fundamentalmente por el tamaño y naturaleza de la morfología.

Las primeras producciones del ABS se obtenían a través de mezcla mecánica de los polímeros poliestireno y poliacrilonitrilo con el hule, o bien, mediante la mezcla de látex de hule basado por butadieno y la resina del SAN. En 1942, DuPont introdujo las fibras de poliacrilonitrilo bajo el nombre de Orlon, iniciando su producción a principios de 1950. El primer uso del copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, fue en la fabricación de equipaje ocurrido en 1948, patentándolo en el mismo año. La dureza del copolímero de acrilonitrilo-estireno lo hizo conveniente para muchos usos, sus limitaciones condujeron a la introducción de un caucho (butadieno) como un tercer monómero y a partir de aquí nació la gama de materiales popularmente designados como plásticos ABS. Estos llegaron estar disponibles a partir de 1950 y la variabilidad de estos copolímeros y la facilidad del proceso ha permitido al ABS llegar a ser el polímero más popular de la ingeniería. En 1996, el ABS fue usado por primera vez en el exterior de las superficies de los helicópteros. Aunque estos materiales presentaban buenas propiedades en comparación a otros materiales usados en aquella época, se tenían algunas deficiencias, tales como, mala capacidad de procesamiento y mala homogeneidad de la mezcla, lo cual no ofrecía similitud de las propiedades del material en todo el producto terminado. Para mejorar las propiedades del ABS se fueron incorporando cambios durante el proceso de obtención y en este sentido la modificación más exitosa fue llevar a cabo la polimerización del SAN en presencia de polibutadieno o elastómeros vinílicos. Actualmente la producción del ABS consiste en copolimerizar St y

An en presencia de PB, dando como resultado cadenas de PB, con injertos de estireno-acrilonitrilo (SAN) a lo largo de la cadena.

Las propiedades más importantes del ABS son la resistencia al impacto y la dureza del material. El amplio rango de propiedades que exhibe el ABS se debe a las propiedades individuales de sus componentes, tal y como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades cuantitativas del ABS.

Propiedades	Método ASTM	Unidad	Grados de ABS			
			Alto impacto	Impacto medio	Bajo Impacto	Resistente al calor
<i>Mecánicas a 25°C</i>						
Resistencia al impacto prueba Izod	D256	J / m	375-640	215-375	105-215	105-320
Resistencia a la tensión	D638	Kg/mm ²	3.3 – 4.2	4.2-4.9	4.2-5.3	4.2-5.3
Elongación	D638	%	15-70	10-50	5-30	5-20
Módulo	D638		173-214	214-255	214-265	214-265
Dureza	D785	HRC (Rockwell)	88-90	95-105	105-110	105-110
Peso específico	D792		1.02-1.04	1.04-1.05	1.05-1.07	1.04-1.06
<i>Térmicas</i>						
Coefficiente de expansión térmica	D696	x10 ⁵ cm / cm* °C	9.5 – 11,0	7.0-8.8	7.0-8.2	6.5-9.3
Distorsión por calor	D648	°C a 18,4 Kg /cm ²	93-99	96-102	96-104	102-112

El ABS puede ser usado en aleaciones y mezclado con otros polímeros. Comparado con el policarbonato (PC), las aleaciones de PC/ABS reducen el costo y optimizan la procesabilidad del material. Dichos materiales compiten con PC y con polifenil óxido (PPO) modificados, principalmente en aparatos domésticos. Las mezclas de PVC/ABS proveen la retardancia a la flama del PVC junto con la procesabilidad del ABS.

El balance en las propiedades del ABS es optimizado mediante el ajuste de la composición del SAN, peso molecular, tamaño de partícula elastomérica, morfología, micro estructura y la estructura del injerto. El sistema polimérico del ABS, aunque es estructuralmente complejo, ofrece ventajas únicas en la manipulación de las propiedades para obtener productos con requerimientos específicos. Mediante la alteración de su base estructural y sus parámetros de composición nos permite un amplio rango de versatilidad y la introducción de otros monómeros puede ofrecer un aumento en la temperatura de deflexión de calor, transparencia, o la retardancia a la flama.

Dentro de una variedad de termoplásticos el ABS es importante por sus propiedades. El ABS se destaca por combinar dos propiedades muy importantes como ser la resistencia a la tensión y la resistencia al impacto en un mismo material, además de ser un material liviano.

Aditivos tales como agentes reforzantes y fibras provocan mejoras en la fuerza de tensión y la rigidez del material. La resistencia al calor se mejora utilizando alfa-metil estireno como cuarto monómero.

2.2 Fenómenos de formación de morfología.

2.2.1 Separación de fases

En la polimerización de una solución homogénea de SAN/hule a bajas conversiones de SAN, se observa una separación de fases en la cual se forma una fase continua de SAN/hule y una fase dispersa de SAN/PSAN. Estas fases se encuentran en la forma de emulsión aceite-en-aceite, la cual se crea una vez que ocurre la copolimerización de injerto del SAN sobre el hule. El copolímero injertado producido se sitúa en la interface entre las dos fases y actúa como un estabilizador de la emulsión. La Figura 2.1 nos muestra un ejemplo de cómo se ven las fases en ABS a bajas conversiones, siendo la sección oscura la fase elastomérica/SAN y la sección clara la fase de PSAN/SAN.

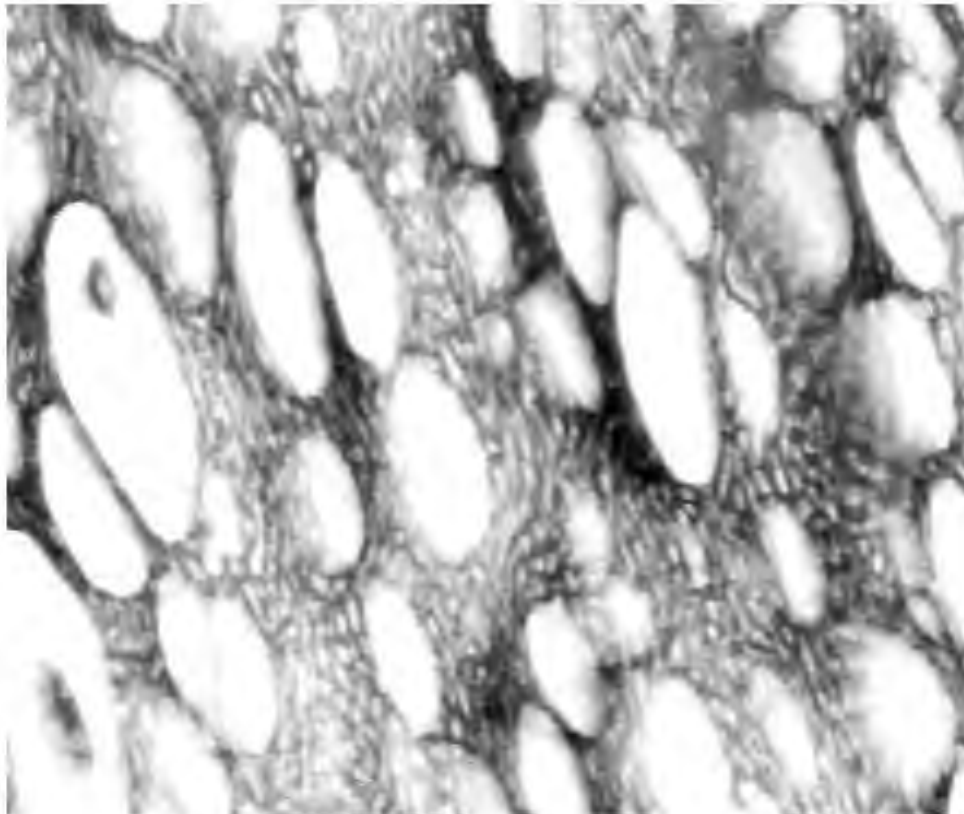


Figura 2.1 Morfologías de ABS a bajas conversiones.

2.2.2 Co-continuidad

Del mismo modo, la conversión sigue aumentando provocando una fase de co-continuidad, la cual muestra como llega un punto donde las fases tienden a ser semejantes y las partículas presentes sufren elongación. Dicha elongación es crucial para la inversión de fases, Díaz de León (2009), encontró que tanto para HIPS como para ABS se tiene que presentar este fenómeno para que pueda darse lugar a la inversión de fases, es un requisito de suma importancia, ya que define la morfología del material.

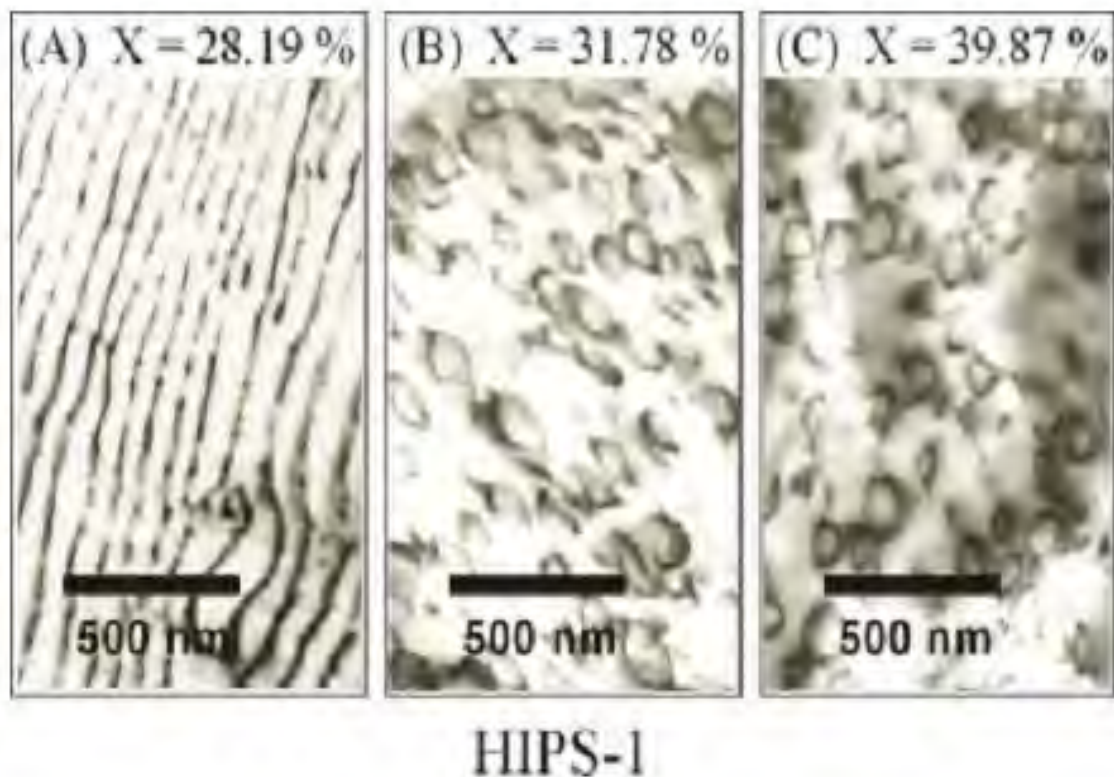


Figura 2.2 Morfologías en HIPS en función de la conversión, siendo a) elongación de partícula, b) inversión de fases y c) dispersión de partículas.

2.2.3 Inversión de fases

A medida que la reacción procede y los volúmenes de ambas fases se igualan, tiene lugar la inversión de fases y se establece la morfología de la fase del hule. La inversión de fases depende de las condiciones de síntesis empleadas, y al suceder la fase del hule pasa a ser la dispersa. Cuando se alcanza igualdad en las fracciones volumen de cada fase, es cuando sucede la inversión de fases, por lo cual la solución estireno/poliestireno (Ps) se vuelve la fase continua conteniendo gotas pequeñas de hule con estructura morfológica compleja y definida.

En el caso de la síntesis de ABS, la polimerización de SAN ocurre cuando se lleva a cabo la reacción de estireno y acrilonitrilo en presencia de polibutadieno al elevar la temperatura en presencia de un iniciador, como se sabe cuando dos polímeros inmiscibles están en solución tienden a separarse en fases debido a su incompatibilidad estructural, y es resultado de la baja entropía de solución al ser moléculas de alto peso molecular. Al llegar al punto crítico se obtienen las dos fases, la primera es una fase continua de hule disuelto en la mezcla de monómeros, y la segunda es una fase discontinua que consiste del SAN en la mezcla de monómeros. La velocidad de separación es mayor a bajas temperaturas sin importar que sea más viscosa la mezcla.

La polimerización continúa conforme aumenta la cantidad de SAN en la mezcla, lo que resulta en un incremento de la fase discontinua hasta que el volumen de las fases 1 y 2 sean iguales, lo cual, al seguir recibiendo agitación, presentan inversión de fases. La Figura 2.3 nos presenta dicho efecto en el HIPS.

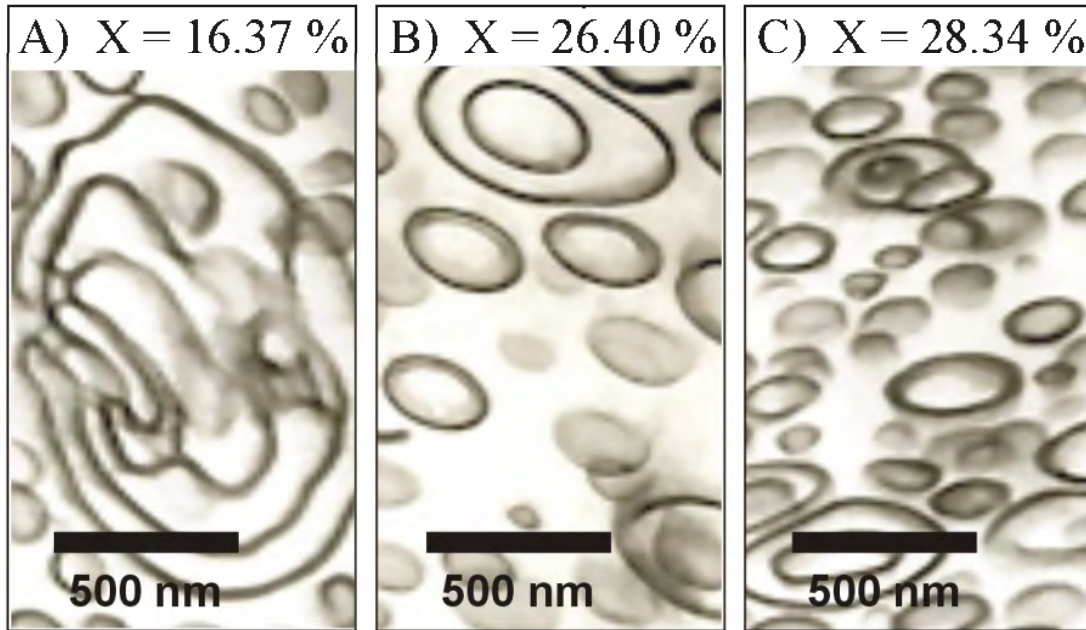


Figura 2.3 Ejemplo de cómo sucede la inversión de fases en HIPS.

Como se puede observar, lo primero que sucede a bajas conversiones es la separación de fases y la elongación de las partículas, hasta provocar el rompimiento de estas y dar lugar a la inversión de fases.

2.3 Factores que afectan la inversión de fases

2.3.1 Corte

Es importante considerar el esfuerzo de corte en el mezclado para promover la transferencia de masa entre las fases y que ocurra la inversión de fases, ya que el esfuerzo de corte es necesario debido a que si no hay agitación no se logra la inversión de fases (**Freeguard, 1971**) ya que esta puede ocurrir únicamente cuando existe un balance entre las acciones de mezclado y de corte. Si no tenemos ni mezcla ni corte no podemos obtener la inversión de fases. Sin embargo un buen mezclado y un mínimo corte resultan también en la inhibición de la inversión de fases. Sin embargo la agitación no siempre es efectiva para controlar el tamaño de partícula.

2.3.2 Viscosidad

En cuanto a la viscosidad, se toman en cuenta dos factores: la proporción de ambas fases y la viscosidad de la fase continua. La viscosidad de la fase dispersa es determinada por el nivel de hule y la viscosidad de la solución. Además, la viscosidad también es afectada por las reacciones de injerto y entrecruzamiento. Se puede lograr una disminución de la viscosidad del hule si se utilizan hules de baja viscosidad.

2.3.3 Tensión interfacial

Para poder controlar el tamaño de partícula se debe controlar la tensión interfacial, y ésta puede ser controlada por dos métodos: introducción de un copolímero en bloque o por medio de las reacciones de injerto. Como se sabe al momento de producir ABS se forman injertos de SAN en bloque lo cual ayuda a controlar la tensión superficial.

2.3.4 Formación de partículas

El tipo de morfología que es generado en el ABS, al igual que el HIPS, ya sea durante la síntesis o el procesamiento, depende de diversos factores tales como: viscosidad, tensión interfacial, la fracción volumen de la fase dispersa del hule y la agitación. Sin embargo, entre el amplio rango de morfologías posibles que pueden presentar este tipo de materiales, la morfología co-continua es de interés particular en la obtención de HIPS y ABS, debido a que se presenta en el punto de inversión de fases y además, es crucial para la formación de la morfología final de estos materiales. La región co-continua en el punto de IF en la síntesis de HIPS, así como la formación de la morfología instantes de haber pasado dicho punto, sugieren la existencia de dos niveles de mezclado conocidos en las mezclas poliméricas.

Al inicio de la reacción cuando la fase St/PS se incorpora a la fase de St/hule, ocurre mezclado distributivo, en el cual las cadenas injertadas formadas “in situ” aseguran la estabilidad de la mezcla hasta el punto de co-continuidad, el cual se alcanza cuando se forma suficiente cantidad de PS. De otro modo, la agitación promueve la formación de

estructuras elongadas, las cuales son esenciales para lograr la fase co-continua, mientras la viscosidad de la matriz y el polímero injertado aseguran la estabilidad de dichas estructuras.

El mezclado presente durante este periodo no lleva a la desintegración de las estructuras elongadas, debido a que estas son lo suficientemente estables. Sin embargo, cuando se llega al final de la región co-continua, el sistema sufre de mezclado dispersivo, el cual provoca la destrucción de las partículas elongadas y la formación de partículas pequeñas. La estabilidad de las partículas elongadas desaparece debido a los efectos de corte de la agitación al ocurrir la inversión de fases.

2.3.5 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula depende del corte, la viscosidad y la tensión interfacial. La patente **US 4,417,030 (1983)** se refiere a un método semi-continuo donde se agrega el hule disuelto en el material estirénico por medio de un canal y el acrilonitrilo por otro canal y se va desalojando el ABS formado continuamente para dejar puro monómero en el reactor. De esta manera el ABS obtenido tiene un tamaño de partícula de hule entre 0.1 y 10 micras y una conversión de un 70%.

Asimismo en el 2009 se patentó un método de producción de polibutadieno para controlar el tamaño de partícula (**US 2009/0076205**). El método consiste en utilizar fosfatos como emulsificantes y temperaturas de 60-75 °C con una duración de 9-12 horas y obteniendo conversiones superiores a los 97 °C. Algunas de las ventajas que se obtienen son la disminución del tiempo de reacción, altas conversiones y baja viscosidad de látex. Dicho método favorece el control del tamaño de partícula para poder utilizar el hule en la producción de ABS.

2.4 Reacciones de injerto

La cadena de polibutadieno presenta un doble enlace que puede ser atacado por radicales libres creando reacciones de injerto en la cadena principal del butadieno, de esta manera se obtiene el polibutadieno con injertos de SAN injertado. Yuji (**Yuji, 1987**), estudió el efecto que tenían las reacciones de injerto en las propiedades dinámicas del ABS.

El encontró que a medida que aumentaba el grado de injerto se presentaba una disminución en el comportamiento viscoelástico del ABS, seguido inmediatamente de un aumento de las mismas, y este comportamiento lo asociaba a las interacciones que se daban entre las partículas.

2.5 Procesos para ABS

Los primeros grados comerciales de ABS fueron introducidos en 1948, donde se obtenían utilizando mezclas mecánicas de SAN con hule. En estas mezclas se utilizaban hules con grupos nitro ya que se sabía que dichos hules presentaban mayor compatibilidad con el SAN que utilizando hule de polibutadieno. Aunque dichos ABS tenían mayor resistencia al impacto que los poliestirenos que en ese entonces eran comercializados, se tuvo que reconocer que las propiedades eran inferiores comparadas con polímeros de injerto donde ocurre una unión química entre las fases continua y elastomérica (**Chemsystems, 2008**).

En lo referente a la producción de resinas de ABS, ésta puede llevarse a cabo mediante diferentes procesos de polimerización tales como: emulsión, masa-suspensión, y masa-masa (**Maul, J, 2002**).

Las propiedades físicas del plástico ABS varía con el método de manufactura pero varía más con la composición. En general el proceso por emulsión se usa para hacer materiales de resistencias de alto impacto y el proceso de masa es preferido para materiales con menos resistencia al impacto.

Cuando se lleva a cabo la obtención mediante los dos últimos procesos anteriormente mencionadas, la etapa masa involucra diversas etapas. Se parte de una solución homogénea de SAN/hule. Sin embargo, una vez generado PSAN, el sistema queda formado por dos fases inmiscibles.

Inicialmente, la fase continua la constituye el hule y la fase dispersa el PSAN, ocurriendo de manera simultánea, tanto la reacción de copolimerización del SAN como la reacción de injerto del SAN en el hule. Es importante mencionar que la reacción de injerto

entre el PSAN y el hule es crucial ya que el copolímero injertado generado “in situ” hule-g-PSAN reduce la tensión interfacial y estabiliza las fases, formando con ello una emulsión del tipo aceite-en-aceite.

Cuando tiene lugar la inversión de fases, la reacción se continúa ya sea adicionando un medio acuoso, a efectos de alcanzar altas conversiones con un mejor control de la temperatura o bien en masa. Se ha establecido que en sistemas poliméricos de este tipo (emulsión aceite-en-aceite) la distribución, el tamaño y la morfología de las partículas están determinados por el tipo y concentración de hule, tipo y concentración de iniciador agentes de transferencia y relación de monómeros.

A pesar de las buenas cualidades que presentan los materiales modificados con hule con matriz poliestirénica, poco a poco van siendo sustituidos por otros materiales poliméricos con mayor desempeño. Este hecho, ha motivado a la comunidad científica e industrial a generar iniciadores más eficientes para la síntesis (**Acuña P, 2004**), desarrollar los más modernos paquetes computacionales en la optimización del proceso de obtención (**Meira G., 2007**), implementar recetas más eficientes para la obtención de materiales con propiedades especificadas (**Soto D, 2007**), e incluso probar distintos hules en su obtención (**Díaz, 2007**). Aunque con todo lo anterior, las propiedades de desempeño, se mantienen en un cierto intervalo difícil de superar.

No obstante, la constante y marcada evolución en la síntesis de nuevos polímeros parece que ha marcado el nuevo rumbo o bien resurgimiento de una “nueva generación de polímeros modificados con hule” tomando como base el principio jerárquico de su obtención, es decir el tipo de hule empleado.

2.5.1 Proceso en masa

El proceso en masa está basado en una polimerización de una mezcla de estireno-acrilonitrilo en presencia de un sustrato de hule disuelto en los monómeros. Esto contrasta con el proceso de emulsión ya que no sucede en agua, sino es conducida en un monómero. Este proceso usualmente consiste en una serie de dos o más reactores continuos en el cual el hule usado en este proceso es comúnmente una solución polimerizada de polibutadieno

lineal (o un copolímero conteniendo estireno), aunque algunos procesos de masa utilizan una emulsión polimerizada ABS con un alto contenido en hule.

Si un hule lineal es usado como alimentación para el proceso de masa, el hule se vuelve insoluble en la mezcla de monómeros y el copolímero SAN (estireno-acrilonitrilo) que se forma en los reactores; este hule que no solubiliza forma partículas discretas de hule. Esto se llama inversión de fase porque se parte de una fase continua de hule para pasar a una fase continua de SAN con partículas discretas de hule inmersas en la matriz SAN. El injerto del SAN en las partículas de hule ocurre como en el proceso de emulsión. Típicamente el proceso masa produce partículas más grandes (0.5 a 5 mm) que aquellas basadas en el proceso en emulsión (0.1 a 1 mm) y contiene oclusiones más grandes de polímero SAN.

El recipiente de reacción incluye iniciadores de polimerización, agentes de cadena y otros aditivos. Diluyentes son a veces usados para reducir la viscosidad de la mezcla de monómero y polímero facilitando el proceso de la conversión.

La mezcla de monómeros de acrilonitrilo y estireno en presencia del polibutadieno es polimerizada a través de un cambio de fase hasta aproximadamente un 30% de conversión bajo suficiente condiciones de corte para prevenir el entrecruzamiento del hule.

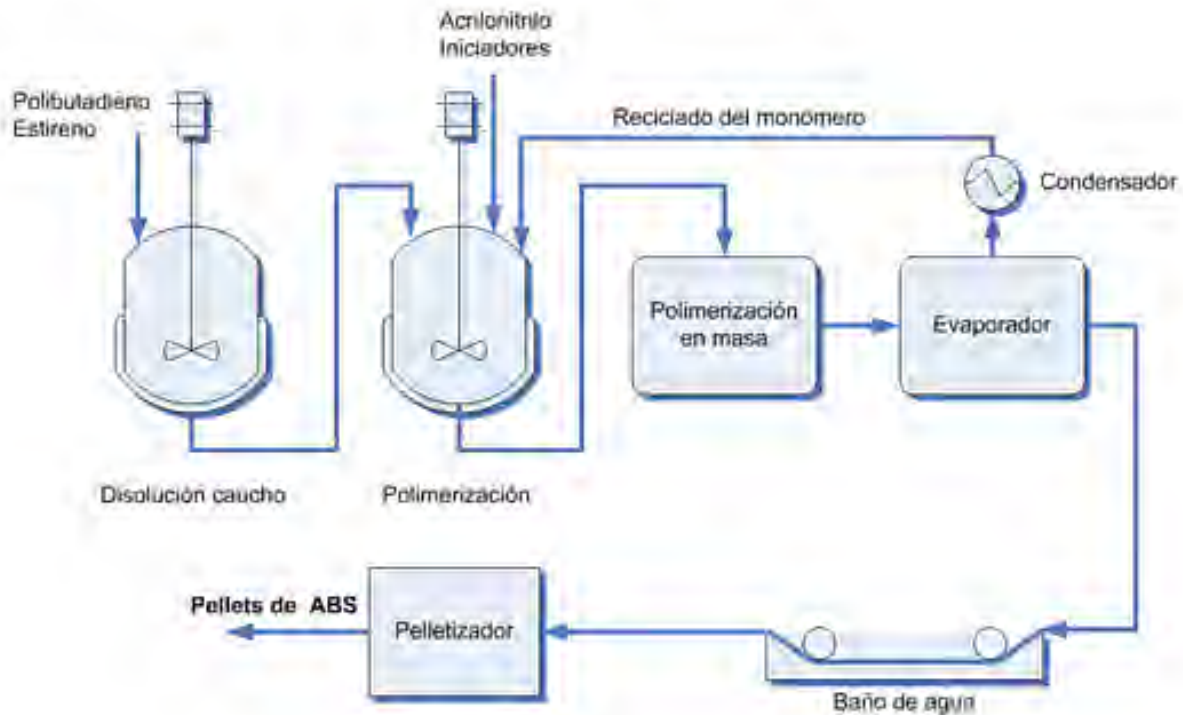


Figura 2.4 Esquema de obtención del ABS por masa.

El jarabe pre polimerizado es bombeado a un polimerizador en masa donde la conversión es llevada hasta un 50 u 80%. Los polimerizadores en masa son operados continuamente a 120-180° C con tiempo de residencia de 1 – 5 h. El calor de polimerización es removido por evaporación, transferencia de calor a través de las paredes del reactor y calentamiento del monómero que va a ser cargado. Los vapores son condensados, reciclados y alimentan la corriente de monómeros que son cargados. Después de la reacción el polímero es bombeado a un evaporador donde los monómeros que no reaccionaron son removidos bajo aspiración a temperaturas de 150° C. Normalmente cerca del 5-30% de la corriente de alimentación es removida por no reaccionar y reciclada. El producto resultante es resina ABS y es luego peletizada.

El proceso de masa ABS fue originalmente adaptado del proceso para obtener poliestireno. Este proceso tiene dos ventajas inherentes sobre la polimerización por suspensión y por emulsión. Una es que el agua residual de tratamiento es mínima y otra es el ahorro de energía por evitar la etapa de separación y secado de la resina del agua de proceso. Otra ventaja es que produce ABS poco pigmentado, incluso algo traslucido, lo que

reduce la concentración de colorantes necesarios. Generalmente es más eficiente a modificaciones por impacto que el realizado por emulsión, sin embargo, la cantidad de hule que se puede incorporar está limitada por limitaciones del proceso respecto a la viscosidad. El brillo superficial es menor debido a que las partículas de hule son mayores. Las ventajas que presenta en comparación a la emulsión es que hay ausencia de contaminantes y tiene baja generación de desperdicios.

Aunque la mayor parte de los procesos de preparación de ABS son en emulsión, la tendencia ahora es aprovechar las ventajas del proceso en masa para la producción de ABS. Hay diversas patentes que se encargan en mostrar procedimientos para este tipo de síntesis. La patente **US 7,132,474 B2** con fecha noviembre 7 2006, e inventada por Jae-burn Seo, Sang-seop Kim y Chang-hun Han, nos muestra un proceso en masa que consiste en 5 fases: a) preparar una mezcla de monómeros de acrilonitrilo y monómeros de estireno adicionando 5-10% de la mezcla al solvente de reacción, b) se prepara la disolución mediante la disolución de butadieno en la mezcla antes mencionada c) Polimerizar con inyección en serie de la mezcla de reacción e iniciador en el reactor de injerto, d) polimerizando la solución de reacción de SAN en un reactor de inversión de fases adicionando 90-95% del total de la mezcla de los monómeros estirénicos y el acrilonitrilo y por último polimerizando a 130-160° C. Las resinas obtenidas presentan excelentes propiedades de resistencia al impacto y brillo debido al bajo tamaño de partícula de hule que puede ser obtenido mediante este proceso.

Otras patentes tales como **US 2,694,692**, **3,243,481** y **3,658,946** y la **EP 400474** describen un método donde el hule se disuelve en vinilos aromáticos y compuestos nitrilos insaturados junto con el iniciador y se obtienen resinas de excelentes propiedades mecánicas pero con brillo pobre.

El sistema de iniciación es de suma importancia y otro tipo de iniciadores que pueden ser utilizados en polimerización en masa son los terbutílicos, tal y como especifica la patente U.S. Patent. **4,239,863** diciembre 1980 de Corwin J. Bredeweg. La cual protege un método de polimerización con iniciadores butílicos con vida media de 10h en un rango

de temperatura de 50-95° C. En la Tabla 2.2 se muestran los iniciadores utilizados en la patente 4,239,863:

Tabla 2.2 Iniciadores utilizados en U.S. 4,239,863.

Iniciador	Temperatura (°C)
t-butilperoxi privalato	55
1,1,3,3-tetrametilbutil peroxi-2.etenilhexaoato	60
2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil-hexanoilperoxi) hexano	67
t-butilperoxi peroctoato	73
t-butilperoxi isobutirato	79
Ácido t-butilperoxi maleico	87

2.5.2 Proceso en masa-suspensión

La obtención del ABS mediante este proceso se divide, de manera general en dos etapas, siendo la primera la etapa masa y posteriormente la etapa de suspensión. La etapa masa, también conocida como pre polimerización (**Park, 1996** y **Sardelis, 1987**) se puede realizar de manera que solo se tenga la auto iniciación del estireno a temperaturas cercanas a los 120 °C, sin embargo esto no favorece las reacciones de injerto. Para promover las reacciones de injerto se debe tomar en cuenta el uso de iniciadores radicálicos utilizando temperaturas en el orden de 70 – 110 °C, dependiendo del iniciador seleccionado. La morfología de las partículas se manifiesta, y además se controla, mediante la variación de los parámetros que intervienen en esta etapa y que tienen efecto sobre la inversión de fases, la cual es inducida por medio imperativo por la aplicación de la remoción mecánica al sistema de reacción (**Fisher, 1996**).

El proceso de suspensión utiliza una reacción en masa para producir una mezcla en la que hay material parcialmente convertido en polímero y monómeros y luego emplea una técnica de reacción en suspensión para completar la polimerización. Este es un proceso de tipo batch.

La reacción en masa es igual que la que se describió para el proceso en masa. Se usa un hule lineal, y las partículas de hule que se forman durante la inversión de fase son similares. Cuando la conversión de los monómeros es aproximadamente de un 15 a un 30%, la mezcla de polímeros y monómeros que no reaccionaron son suspendidos en agua con la introducción de un agente de suspensión. La reacción es continuada hasta que un gran grado de conversión de monómeros es alcanzado. Los monómeros que no reaccionaron son separados antes de que el jarabe se centrifugue y seque.

La morfología y propiedades de la suspensión son similares a aquellas que se obtienen el proceso de polimerización en masa pero con las ventajas de la técnica en emulsión respecto a la baja viscosidad y la capacidad del agua de remover el calor.

2.6 Variables en la síntesis de ABS

2.6.1 Efecto del tipo de iniciador

Se cree que los iniciadores multifuncionales proveen dos ventajas sobre iniciadores mono funcionales tradicionales. Primero, investigaciones han mostrado que ellos ayudan a incrementar la producción. Es conocido en la teoría de la polimerización radicalica libre que el peso molecular es inversamente proporcional a la velocidad de polimerización. De este modo, con el uso de un iniciador mono funcional no es posible tener simultáneamente altas velocidades y alto peso molecular para procesos en masa o solución. Iniciadores multifuncionales son alternativas para este problema. Se ha demostrado que los iniciadores que contienen dos o más grupos funcionales generan altas velocidades de polimerización además de producir polímeros de similar o altos pesos moleculares a los obtenidos con iniciadores mono funcionales. Dicho efecto ha sido atribuido a la descomposición secuencial de los grupos funcionales, permitiendo repeticiones de iniciación, propagación y terminación de la misma molécula.

La segunda ventaja de los iniciadores multifuncionales es la habilidad de introducir ramificaciones en el producto final. Cuando tres o más grupos son contenidos dentro de una molécula sencilla, la cadena de polímero resultante tendrá estructura similar a una estrella. Polímeros estrella son la clase más simple de estructuras ramificadas y como tal

son estudiadas ampliamente. La introducción de ramificaciones es una gran ventaja durante el procesado del polímero, en especial en operaciones de estirado donde las ramificaciones mejoran tales propiedades tales como tensión al fundido.

El estudio de iniciadores multifuncionales es un área de investigación que ha crecido rápidamente en las últimas décadas, siendo la mayoría estudios relacionados con polimerizaciones vivas/controladas como en polimerización radicalica de transferencia de átomo (ATRP) (**Matyjaszewski, 2003**), polimerización de adición y fragmentación reversible de cadena (RAFT) (**Barner, 2004**), polimerización mediada por nitróxidos (NMP) (**Hawker, 2004**), polimerización catiónica (**Charleux, 1998**) y polimerización aniónica (**Hadjichristidis, 2003**). En comparación, hay muy poca información en el uso de iniciadores multifuncionales en polimerizaciones radicalicas libres. Y aquellos que han investigado este campo se sitúan típicamente en iniciadores di funcionales para la polimerización de St.

El interés en los iniciadores multifuncionales para polimerización radicalica libre inició prácticamente hace tres décadas. Prisyazhniuk e Ivanchev (**Prisyazhnyuk, 1970**) produjeron trabajo fundamental en el entendimiento de mecanismos de polimerización con iniciadores di funcionales. Examinaron la cinética de distintos di peróxidos los cuales tenían grupos que diferían en la estabilidad térmica en la polimerización de St. También su trabajo se completó en el uso de iniciadores asimétricos para la obtención de copolímeros en bloque. Las polimerizaciones fueron realizadas primero con St a bajas temperaturas para formar macro iniciadores de PS para posteriormente utilizarlos en la polimerización de MMA a altas temperaturas para formar copolímeros en bloque. Cerca de una década después en Ivanchev (**Ivanchev, 1979**) revisó el estado de la iniciación en polimerización radicalica libre, sumando la mayoría del trabajo previo en iniciadores di funcionales. Otra revisión significativa vino de Simionescu (**Simionescu et al, 1986**) quien recolectó una lista extensiva de trabajo tomando en cuenta la síntesis, descomposición y uso de iniciadores di funcionales y multifuncionales en polimerización radicalica. Aunque algunas de las síntesis y descomposiciones eran con iniciadores de funcionalidad mayor a 2, estos iniciadores no fueron estudiados en polimerizaciones reales.

Similar al trabajo anterior, estudios recientes están en dirección a moléculas di funcionales. El grupo de Choi ha escrito numerosos artículos empezando por el empleo de iniciadores di funcionales simétricos en la polimerización de St y desarrollando un estudio cinético de este sistema (**Choi, 1987** y **Choi, 1988**). El grupo ha hecho trabajo con iniciadores asimétricos, iniciadores combinados, y finalmente modificando el método de un reactor batch a reactor tubular. Años después Villalobos (**Villalobos *et al*, 1991**) encontró que los modelos previos usando iniciadores di funcionales tenían serias limitaciones para la predicción de pesos moleculares y la distribución de los pesos a altas conversiones. Ellos modificaron los modelos ya existentes en la literatura comparados a los obtenidos por ellos en su trabajo experimental. De manera similar González (**González *et al*, 1996**) adaptó un modelo para permitir el uso de mezclas de iniciadores mono y di funcionales y compararon sus resultados con datos experimentales. En el mismo año, Estenoz (**Estenoz *et al*, 1996**) evaluó varios iniciadores di funcionales para la síntesis de HIPS y trató de predecir el comportamiento experimental del HIPS. Ya en el 2000 Cavin (**Cavin *et al*, 2000**) completó la investigación del modelado y cinética del 2,5- dimetil-2,5-bis(2-etil hexanoil peroxi) hexano en la polimerización de St. Mediante la adaptación y combinación de varios modelos encontrados en la literatura, el grupo pudo predecir de manera cercana los datos de conversión, mas sin embargo solo pudo obtener los datos de peso molecular hasta conversiones del 70%. También en el año 2000, Dhib (**Dhib *et al*, 2000**) recopiló una extensa revisión de los trabajos a esa fecha en iniciadores di funcionales e incorporó los resultados en un paquete de simulación y base de datos. Todos estos estudios han mostrado, tanto experimental como modelar, la habilidad de iniciadores di funcionales sobre sus contrapartes mono funcionales para reducir el tiempo de reacción en batch manteniendo o incluso incrementando el PM.

Para iniciadores con más de dos grupos funcionales, se han hecho pocos trabajos para polimerización radicalica libre. A principios de los 90, Mencilough (**Mencilough *et al*, 1992**) reportó la síntesis de 3 iniciadores tetra funcionales basados en la reacción de tetrakis(dimetilamino)titanio tanto con 2,2'-azoisobutilnitrilo y tetracianoetileno), desafortunadamente , solo poca información fue reportada. Después Cerna (**Cerna *et al*, 2002**) reportó un estudio cinético mostrando que el uso de iniciadores cíclicos di funcionales y tri funcionales provocan aumento en las velocidades de polimerización y

permiten que se obtengan pesos moleculares altos. Un año después Kwon (**Kwon et al, 2003**) sintetizó un iniciador tetra funcional para la producción de Ps estrella mediante polimerización radicalica. El polímero resultante tuvo una distribución molecular amplia (>2.5) permitiendo que 3 de los brazos mantuvieran los grupos funcionales. De este modo dicho polímero podría ser utilizado para próximas polimerizaciones. En el año 2010, Acuña (**Acuña y Morales, 2010**) reportaron el uso de iniciadores di y tri funcionales en la síntesis de HIPS. Ellos reportan estudios hechos con peróxido de benzoilo (BPO), Luperox 256 (di funcional lineal), di peróxido de pinacolona (DPP) (cíclico, di funcional) y triperóxido de dietil cetona (TPDEC) (cíclico, di funcional) donde concluyen que el uso del DPP como iniciador entorpece las reacciones de injerto provocando tamaños de partículas pequeño con oclusiones mejor definidas, lo cual puede ser indicativo de iniciadores cíclicos di funcionales en comparación al BPO.

2.6.2 Efecto del agente de transferencia de cadena

En las reacciones de polimerización del tipo radicalica, el proceso de transferencia de cadena ocurre entre un radical en propagación y una molécula no radicalica (X-Y) tal y como se muestra en la Figura 2.5. Cuando el radical está unido a una cadena, la transferencia termina el crecimiento de la misma al mismo tiempo que se forma un radical nuevo (Y·) capaz de iniciar una nueva cadena polimérica.

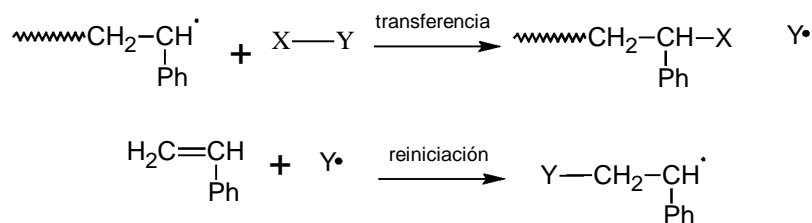


Figura 2.5 Terminación del crecimiento de la cadena por transferencia de cadena a una molécula no radicalica y formación de un nuevo radical.

En un sistema de reacción, prácticamente cualquier sustancia presente puede actuar como agente de transferencia, es decir, el iniciador, monómero, polímero, disolvente e incluso impurezas. Sin embargo, estos agentes también pueden ser moléculas específicas

que se añaden deliberadamente al medio de reacción. Un ejemplo de éste tipo de moléculas son los mercaptanos (RSH, donde R=grupo alquilo y S=átomo de azufre) como el tert-dodecil mercaptano (TDM), que da como resultados polímeros con grupos finales del tipo RS- y H- (Matyjaszewski , 2002).

Los agentes de transferencia se emplean en gran medida tanto en la industria como a nivel laboratorio para controlar:

- 1) El peso molecular de los polímeros.
- 2) La velocidad de polimerización y el carácter exotérmico de la reacción (minimizando el efecto gel o Norris Trommsdorff).
- 3) Los grupos finales del polímero (Moad , 2006).

2.6.3 Concentración de AN y St

La composición de St/AN utilizada fue la composición azeotrópica de la mezcla para garantizar que no sucedieran pérdidas de ninguno de los dos monómeros durante el calentamiento previo a la reacción, más aún así puede suceder debido a la afinidad que tiene el AN con el agua al momento de pasar a suspensión.

2.6.4 Influencia de la concentración y tipo de hule

En lo que se refiere al tipo de hule empleado en la síntesis del ABS, se ha observado que la estructura molecular del hule determina en gran medida las características de la fase dispersa. Dependiendo del tipo de hule empleado podremos obtener diferencias morfológicas. Es importante mencionar que el contenido de estructuras 1-4 cis, 1-4 trans, 1-2, vinilos, pesos moleculares y tamaño en bloque de PS, tienen a su vez, un efecto significativo en el tamaño de partícula y por ende, sobre la morfología.

A pesar de la mejora en propiedades que presenta el hecho de utilizar hules convencionales de polibutadieno como fase de refuerzo en una matriz polimérica de SAN, existe la necesidad de evaluar hules con diferentes características con el objeto de proporcionar mejores propiedades en el ABS. En este sentido, Zhisheng Yu (**Zhisheng**

Yu, 2009) estudió el efecto que tiene el tipo y morfología del hule en las propiedades del ABS al comparar un PB alto cis, con un PB de bajo cis. El proceso de polimerización que utilizaron fue reacción en masa en presencia de un iniciador tipo peróxido (1,1-bis(terbutilperoxy)ciclohexano). Ellos encontraron que el uso de PB bajo cis promueve las reacciones de injerto y la dispersión, pero no mejoran la resistencia del material, esto debido a la cantidad de isómeros 1,2 presentes en la estructura del polibutadieno. En cambio el PB alto cis favorece la formación de morfologías de tipo salame, y presenta mejores propiedades mecánicas que la del PB bajo cis. Del mismo modo realizaron mezcla de ambos hules (50:50) y encontraron que la mezcla de ambos hules mejora la resistencia y las reacciones de injerto y la dispersión del hule en la matriz de SAN.

Del mismo modo, al variar la proporción de estireno y acrilonitrilo podemos obtener propiedades distintas, tal y como lo mostró Hyun (**Hyun, 2002**) al polimerizar por medio del proceso en masa diferentes resinas ABS variando la proporción de los monómeros, y encontraron que el peso molecular del copolímero afecta fuertemente en las propiedades mecánicas del material, de tal manera que un aumento en el peso molecular aumenta la resistencia al impacto del material y en su modulo de almacenamiento o elástico, asimismo encontraron que el esfuerzo en corte no afecta a la viscosidad del polímero, pero que el cambio en sus propiedades está relacionado con la interacción que ocurre con las partículas del PB con la matriz del copolímero. Y Concluyen que el efecto del aumento de la resistencia al impacto es debido a la orientación que sufren las moléculas de ABS por la interacción del PB con el copolímero.

Tomando en cuenta el tipo de hule la patente **US 4,713,240 (1987)** nos muestra una comparación de 3 tipos de hule (tamaño pequeño obtenido por emulsión, partículas grandes producidas por emulsión y partículas grandes obtenidas por masa) y sus mezclas para obtener ABS con gran calidad en brillo y resistencia. Como resultado utilizando partículas pequeñas se obtiene mejor resistencia al impacto, en cambio, utilizando las partículas grandes, ya sea por masa o emulsión obtenían resultados similares en resistencia al impacto, pero las obtenidas por emulsión mejoraban sustancialmente el brillo de la resina, en cambio la resina formada con el hule obtenido por masa presentaba brillo pobre.

Como puede inferirse de lo descrito en estas secciones, es evidente que las características intrínsecas que presentan los copolímeros de estireno-butadieno como son: regularidad estructural, composición y peso molecular definido, conjuntamente con la arquitectura molecular que poseen, nos permite el acceso a materiales con variedad de estructuras morfológicas apropiadas que repercuten en un buen desempeño en las propiedades finales de materiales estirénicos como el ABS. El polibutadieno alto *cis* es importante debido a que el alto contenido de *cis* también le proporciona mayor resistencia a la abrasión, a la fatiga, al rasgado, bajo calor de acumulación en deformaciones repetidas, alta pegajosidad y mayor tolerancia a aceites y negro de humo (Ciullo, 1996).

El PB es uno de los hules de propósito de síntesis general más importante. Existen cuatro áreas de mayor uso: producción de llantas (~70%) (Coutinho, 2007), modificación de termoplásticos – HIPS y ABS - (~25%), productos de hule técnicos, como cintas transportadoras, cobertura de mangueras, suelas de zapatos y sellos (~4%) y en la cobertura de las pelotas de golf (~1%) (Nyuken, 2006).

2.6.5 Efecto de la agitación en el medio

Sin embargo, un parámetro muy importante para la formación de las gotas que formaran las partículas de hule dentro del ABS es la agitación del sistema de reacción. La importancia de la agitación en materiales estirénicos de alto impacto fue reportada por Amos *et al.* (Amos, 1974) quién observó que la agitación en la etapa inicial de reacción era relevante para obtener un producto de alta calidad. Del mismo modo la agitación no solo favorece la inversión de las fases, sino que incrementa la velocidad a la cual ésta se lleva a cabo, la cual en ABS puede ocurrir en un amplio intervalo de conversión.

De este modo, la inversión de fases es considerada un efecto instantáneo en el que el equilibrio de fases está definido principalmente por las propiedades termodinámicas del sistema. Así entonces, cuando estamos en el punto de inversión de fases, las fases de hule y SAN son todavía líquidas pues aun están formadas por soluciones de SAN/hule y estireno/SAN, aunque gracias a la ausencia de agitación apropiada, la viscosidad de la solución de hule es considerablemente mayor a la del SAN, lo cual inhibe prácticamente la

transferencia molecular entre las fases, lo cual impide que se dé la inversión de fases. Así resulta obvio que la inversión no solo obedece a parámetros termodinámicos, y que la agitación promueve el equilibrio y las características morfológicas, ya que facilita la transferencia de masa entre las fases. Es importante mencionar que en este tipo de polimerizaciones, la homogeneización de la masa reaccionante puede lograrse mediante agitación y mezclado del sistema. Aunque, se puede tener mezclado sin agitación, así como agitación sin mezclado. De tal manera que el mezclado involucra fundamentalmente dos procesos: circulación y dispersión a través de esfuerzos de corte. El comportamiento de circulación depende de la geometría del reactor, y los esfuerzos de corte son fundamentales para las propiedades reológicas del sistema.

2.7 Importancia comercial

El ABS es utilizado ampliamente con diferentes grados adaptados según el uso final del producto. De esta manera hay diferentes ABS disponibles internacionalmente (según la propiedad a utilizar) para diversas operaciones como las siguientes. Los mayores usos para los polímeros de ABS son dentro de la industria automotriz (consolas, paneles, cubiertas de puertas, rejillas de radiadores, faros, y piezas de revestimiento interior), también el fabricado de piezas de aplicación (puertas termoformadas por extrusión, revestimientos de tanques, bandejas, etc.), así como carcasas(incluidas aplicaciones, maletas, retardantes al fuego como carcasas de computadora y consolas). Otros usos del ABS incluyen: artículos deportivos, maletas, tubos y juguetes. El ABS también disfruta de una posición única como puente entre plásticos domésticos y termoplásticos de ingeniería de alto desempeño.

La Tabla 2.3 nos muestra las aplicaciones del ABS según la propiedad de interés.

Tabla 2.3 Usos del ABS, según propiedad.

Propiedad	Aplicación
Alto impacto	Maletas de viaje, cascos, muebles, componentes automotrices.
Impacto mediano	Parrillas de radiadores y aires acondicionados, paneles de control y aparatos domésticos de alta resistencia.
Galvanoplastía	En perillas de radio y tv, accesorios de baño, placas, focos.
Alto flujo	Se usa en gabinetes de tv, radios, relojes de pared, estéreos de automóviles y videograbadoras.
Alta resistencia al calor	Componentes de automóviles, calentadores y secadores eléctricos.
Transparencia	En áreas donde se requiera buena transparencia e impacto.
Modificador de Impacto	Para la industria del PVC, en todas las formas, claro y opaco, semiflexible y rígido.
Extrusión	Refrigeradores, revestimientos y equipaje

Dada la gran variedad en composición y estructura, el ABS puede exhibir un amplio rango de propiedades, lo que permite que se utilice en diversas aplicaciones. Estas aplicaciones incluyen aparatos, tubería de transportación, mezclas con otros polímeros, usos médicos y otras aplicaciones como: juguetes, maletas, regaderas, muebles y productos de jardinería. Las nuevas aplicaciones generalmente involucran el reemplazo de partes pintadas.

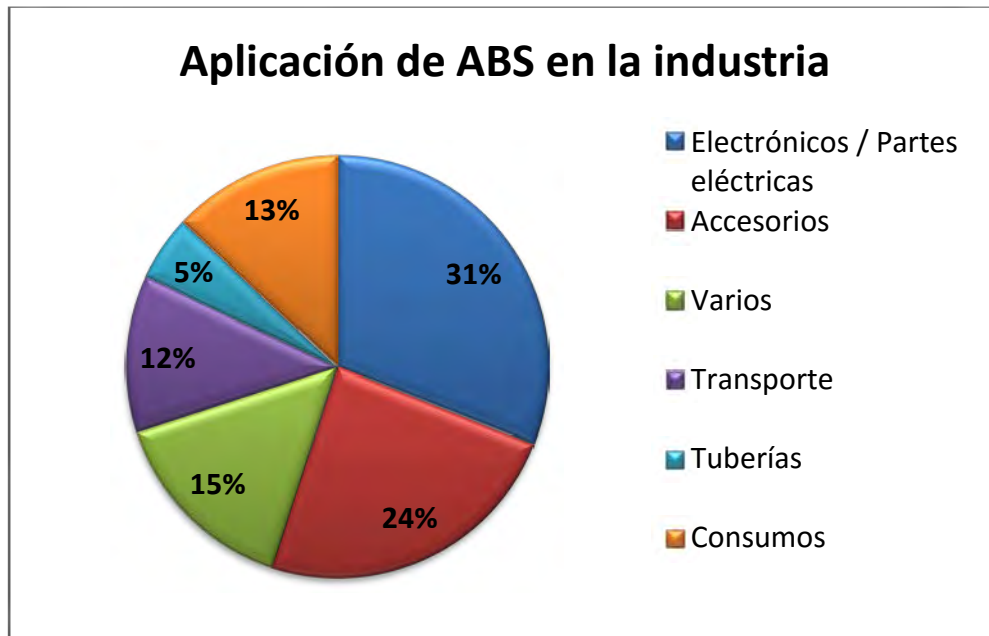


Figura 2.6 Distribución industrial de los usos del ABS.

2.8 Análisis de Desempeño

2.8.1 Análisis dinámico-mecánico en estado sólido.

Una de las técnicas de suma importancia para evaluar la tenacidad del ABS, consiste en estudiar o monitorear su comportamiento dinámico-mecánico. En materiales reforzados con hule como el ABS, la respuesta dinámico-mecánica refleja los procesos de relajación molecular característicos de cada componente, presentándose así dos picos de pérdida: uno a temperaturas bajas provocado por la transición vítrea del hule y otro a temperaturas altas, el cual corresponde a la transición vítrea de la matriz.

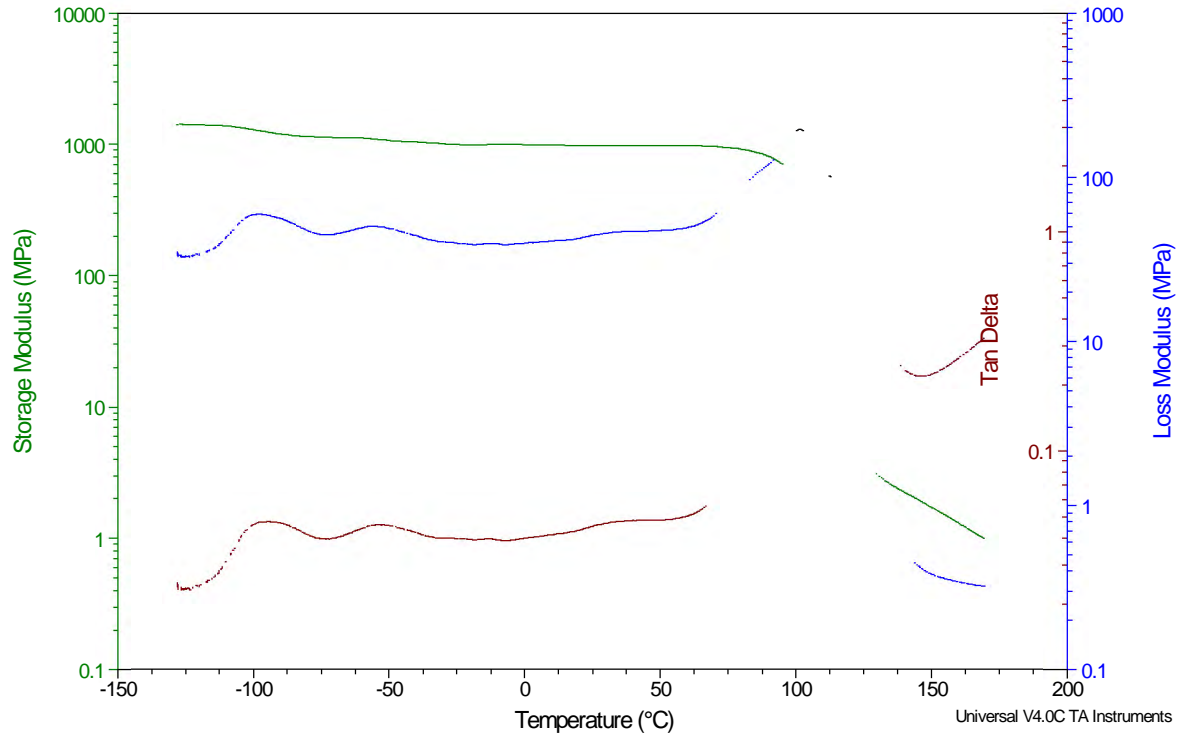


Figura 2.7 Gráfica del comportamiento dinámico-mecánico de un prototipo de ABS, en función de la temperatura.

Cuando se comparan un material sin modificar con uno reforzado por un elastómero, se observa que la matriz polimérica de los materiales reforzados es más móvil y con mayor tendencia al flujo viscoso a temperatura ambiente. Lo que resulta en una tenacidad incrementada, es decir, el material tiene mayor capacidad para absorber energía por deformación plástica en lugar de agrietarse o fracturarse únicamente.

El área bajo la curva de $\tan \delta$, en la región de transición del hule, corresponde a la tenacidad del material. Así que para poder expresar la tenacidad en función del área bajo la curva de $\tan \delta$, Sacher propuso la siguiente expresión (ecuación 2.1).

$$\text{Tenacidad (lb-in/in}^3\text{)} = [(1.606E4 \cdot \text{área de } \tan \delta) - 352] \quad \text{Ecuación 2.1}$$

La ecuación anterior nos permite relacionar los valores de resistencia al impacto con las áreas bajo las curvas de $\tan \delta$ correspondiente a la T_g del hule, que se obtiene de los análisis dinámico-mecánicos, que a su vez representa la tenacidad del material.

2.8.2 Resistencia mecánica a la tensión

Esta es una de las pruebas principales que nos permiten evaluar la tenacidad de un ABS. A partir de esta prueba se obtiene la gráfica de esfuerzo-deformación, en donde la tenacidad es representada por el área debajo de la curva y la cual resulta del producto del esfuerzo (que provoca el crecimiento o flujo de las micro fallas) y la deformación al punto de fractura. La fractura provocada en estos materiales es considerada de baja intensidad.

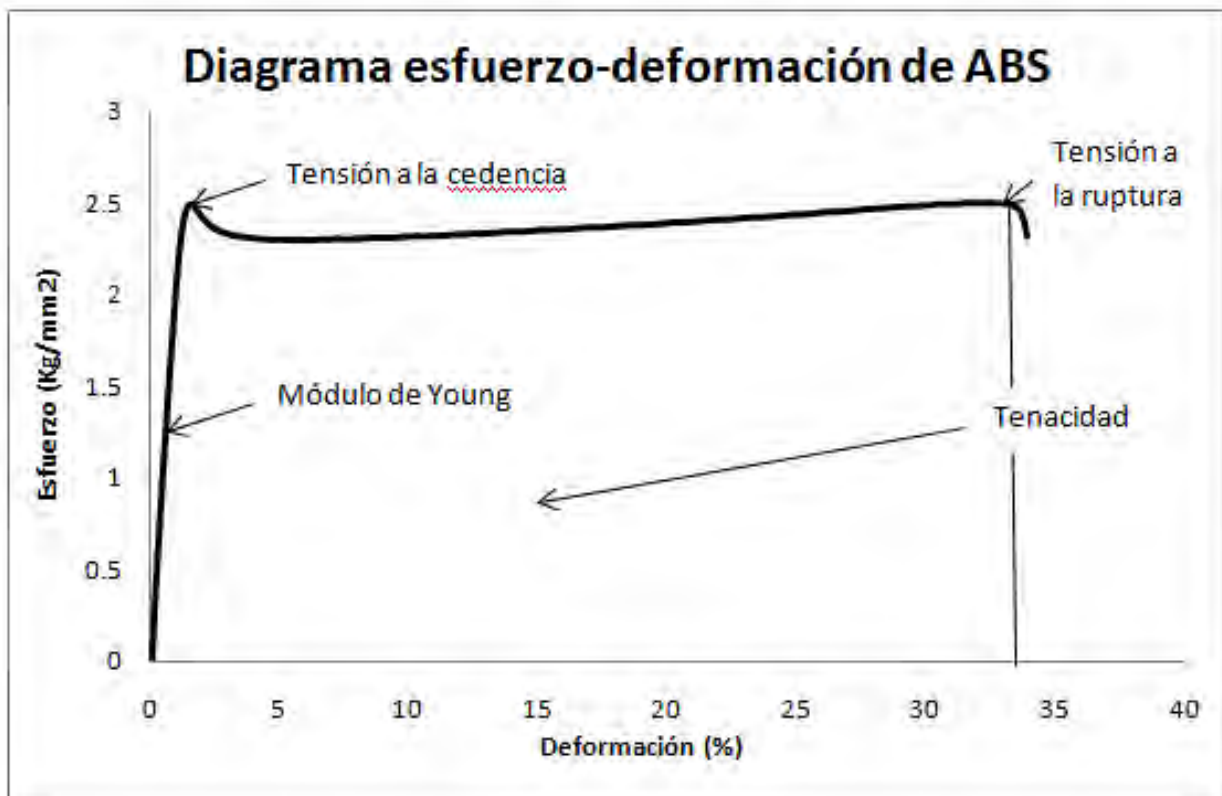


Figura 2.8 Curva esfuerzo-deformación de ABS obtenida a partir de una prueba de resistencia a la tensión.

Cuando se considera la tenacidad como el área completa bajo la curva de la gráfica esfuerzo-deformación, realmente se considera la tenacidad total, en donde intervienen dos tipos de contribuciones a la deformación. Inicialmente y hasta el punto de cedencia se manifiesta la acción de la parte elástica y posterior al punto de cedencia, el cual es el punto a partir el material no puede recuperar su forma original, se hace presente la deformación plástica. Si bien la mejora la tenacidad del ABS es debida por incorporación de partículas

de hule y además fundamentada en la capacidad por parte de las partículas de generar microfallas y actuar como sitios de iniciación, la tenacidad de la matriz de PS puede incrementarse también mediante la incorporación de una fase hulosa, aun sin la presencia de partículas generadoras de microfallas. La capacidad de generar microfallas dentro del ABS es similar a la del HIPS, siendo su mecanismo explicado en el siguiente punto.

2.8.3 Respuesta mecánica de los materiales poliméricos multifase

En un HIPS al someterlo a un impacto, las partículas de hule absorben la energía y la disipan hacia la matriz en forma de fluencias locales llamadas microfallas (**Michler**, 2005) o “crazes”. A mayor tamaño de partícula y/o volumen y menor distancia entre ellas, mayor será su capacidad de extender la deformación de la matriz de PS. En ocasiones la formación de las microfallas se ve reflejada a nivel macroscópico a través de la aparición de una mancha blanca después de que la pieza es golpeada o doblada, éste fenómeno recibe el nombre de stress whitening o blanqueamiento (**Sperling**, 2006).

El mecanismo de deformación involucra tres etapas importantes:

- I. Deformación elástica. Es el resultado de la concentración de esfuerzos alrededor de las partículas de hule (y en algunos casos) por la cavitación de las partículas.
- II. Deformación plástica por reblandecimiento. Está caracterizado por la cedencia local de la matriz, a través de múltiples microfallas (fibrillas de PS homogéneas) o por una gran fluencia de corte.
- III. Reforzamiento por deformación en la zona de cedencia. Ante un esfuerzo muy grande, se presenta una deformación muy grande de la fase hulosa, lo cual ayuda significativamente sobre todo cuando el contenido de hule es alto. En muestras con muescas o fisuras, las partículas de hule detienen la propagación de la grieta, con lo cual se previene el rompimiento prematuro de la muestra.

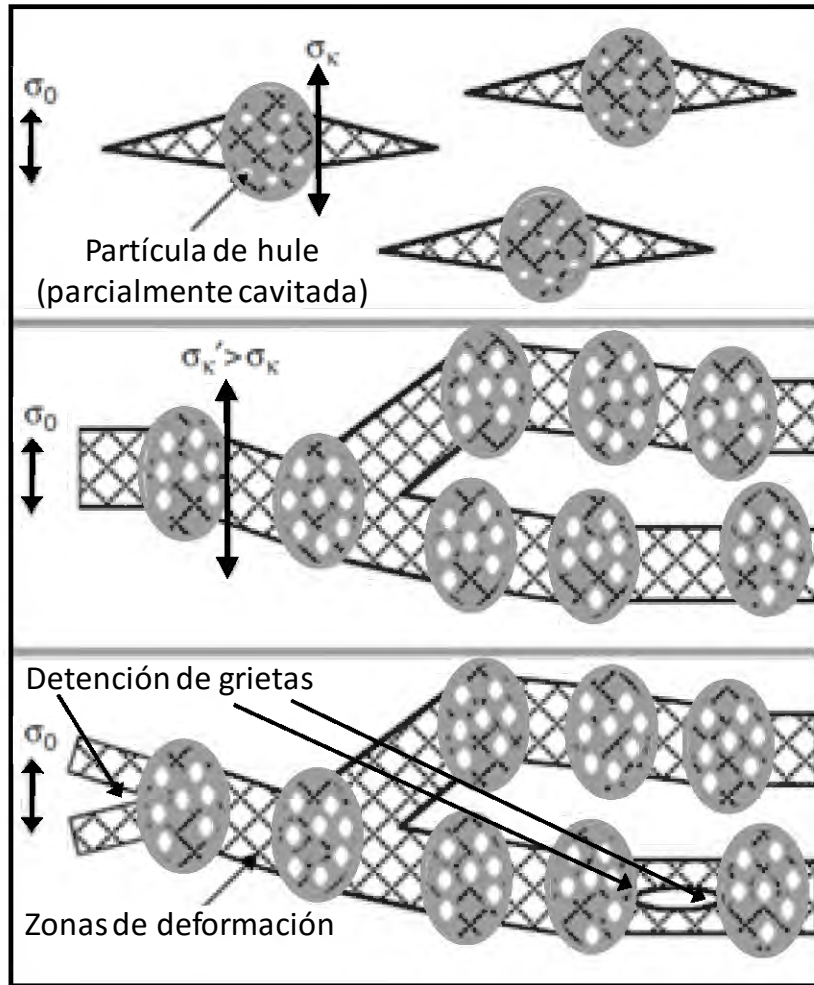


Figura 2.9 Ilustración esquemática del mecanismo de reforzamiento de las partículas de hule (σ_0 esfuerzo aplicado, σ_k concentración de esfuerzo en una sola partícula, σ_k' incremento de la concentración de esfuerzos debido a la superposición de campos de esfuerzos).

Diversos reportes en la literatura indican que la cavitación de las partículas de hule precede a la formación de las microfallas y que los agrupamientos de partículas de hule generan reforzamientos superiores. Mientras que las partículas grandes son las únicas efectivas para detener grietas.

2.8.4 Resistencia Impacto

Por otro lado, la prueba de resistencia al impacto representa una excelente opción en la evaluación de la tenacidad del ABS. En general, los ensayos de resistencia al impacto son medidas de la tenacidad o capacidad de una muestra de resistir un golpe, estos ensayos dan una idea aproximada del comportamiento que tendría una pieza hecha del material al someterse a una caída desde una altura determinada o al ser expuesta a un golpe. La norma ASTM D 256 corresponde al método Izod que se utiliza para la determinación del comportamiento de un material a elevadas velocidades de deformación. La determinación de la energía absorbida por la muestras se hace midiendo la altura de elevación del martillo después de impactar una probeta estandarizada que cuenta con una muesca que concentra los esfuerzos en el área, promoviendo así la fractura y haciendo insignificante la pérdida de energía por deformación de la muestra. Existen reportes que indican que la resistencia al impacto se incrementa principalmente cuando existe una buena adhesión (relacionada con eficiencia de injerto) entre la matriz y las partículas de hule y cuando la fracción volumétrica de partículas elastoméricas es alta.

3 JUSTIFICACIÓN

Históricamente, el ABS en masa-suspensión no ha incursionado de manera relevante en el mercado, sin embargo, en los últimos años se ha comenzado a producir a nivel industrial. Debido a que el proceso prioritario para ABS era del tipo emulsión, existen muchos reportes que describen dicho proceso para obtener ABS, y de modo que el ABS en masa-suspensión no era producido a nivel industrial, éste no fue estudiado desde el punto de vista científico. En este sentido existe muy poca información en la literatura (artículos y patentes) de procesos acerca del tema.

Así mismo este trabajo se centra en el uso de iniciadores multifuncionales en el ABS, por lo cual se considera pertinente el estudio de dichos iniciadores en presencia de diferentes hules con el objeto de evaluar sus propiedades y el efecto que estos presentan en el ABS. De igual modo, el hecho de partir del PB alto cis, nos permite tener una referencia confiable al momento de utilizar diferentes tipos de hules en la producción de ABS, aprovechando también la baja cantidad de trabajos reportados que utilizan este hule en la síntesis de ABS.

Si bien la técnica de síntesis de masa-suspensión no es aplicada de manera amplia en la industria, si es recomendable en ámbitos de investigación debido a que ofrece ventajas tales como: baja cantidad de materias primas para cada síntesis, y principalmente la reproducibilidad y consistencia que permite el proceso. De esta forma, es factible correlacionar las condiciones de síntesis y las propiedades finales del producto.

Ahora bien, si estos materiales llegan a presentar altos valores de propiedades mecánicas, en comparación con los ABS ya comercializados, se podría dar la implementación industrial de estos iniciadores y hules para competir en el mercado del ABS basado en emulsión.

4 HIPÓTESIS

Tomando en cuenta lo antes dicho y los trabajos revisados para esta investigación, podemos realizar las siguientes hipótesis:

- Se espera que el número de sitios activos presente en un iniciador multifuncional permitirán estabilizar las partículas del ABS en mayor medida que los sitios activos de un iniciador monofuncional.
- Se sugiere que el uso de hules modelo en la síntesis de ABS puede generar diferentes morfologías en los materiales finales, y aun así mantener su propiedad de alto impacto.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

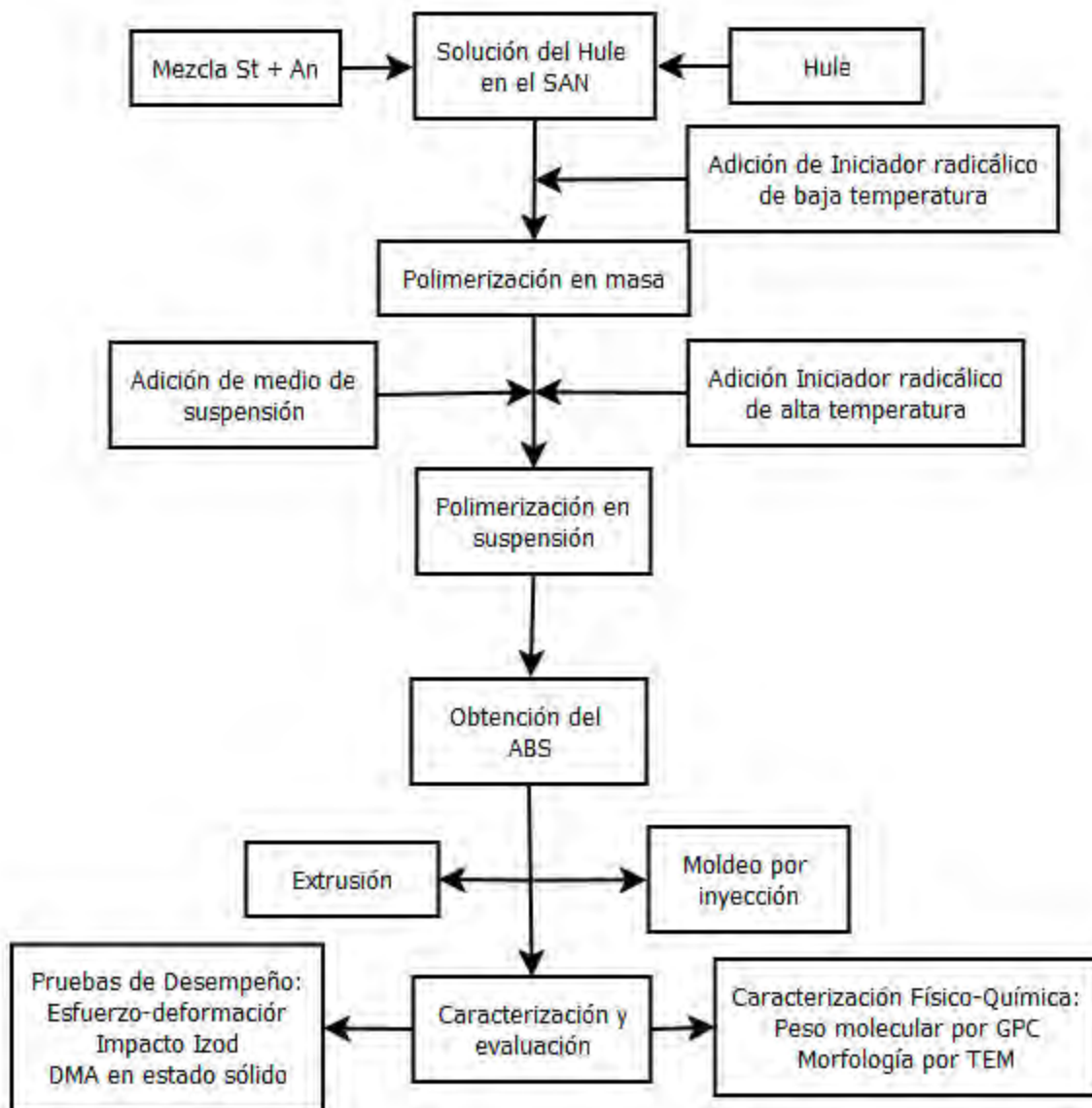
Llevar a cabo el estudio de la relación síntesis-estructura-propiedades del empleo de hules modelo de nueva generación en la síntesis en batch de polímeros reforzados con hule del tipo poli (acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) tomando como referencia base la propiedad de resistencia al impacto.

5.2 Objetivos Especificos

- Realizar un estudio comparativo de diversos sistemas de reacción de ABS tomando como variación el tipo de iniciador y la microestructura del hule empleado.
- Estudiar el efecto que tienen los iniciadores multifuncionales en comparación a un iniciador monofuncional.
- Establecer la relación-estructura-propiedad del ABS en función del hule empleado y de la morfología obtenida.
- Estudiar el efecto del tipo de hule e iniciador en el comportamiento dinámico-mecánico del ABS.

6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología general empleada se presenta en el siguiente diagrama de flujo:



6.1 Materias primas

6.1.1 Materias primas utilizadas en la síntesis de ABS.

- **Hules:**

La variedad de hules utilizados en este trabajo consiste en la siguiente: Polibutadieno alto cis, polibutadieno medio cis, copolímeros 10-90 St/PB y hule radial.

- **Monómeros:**

Se utilizó Estireno (St) grado industrial y acrolonitrilo (AN) grado industrial. Dichos monómeros se utilizaban sin purificación previa, ambos proporcionados por Aldrich.

- **Agente de transferencia de cadena:**

Ter-dodecilmercaptano (TDM) proporcionado por Aldrich.

- **Iniciadores radicálicos:**

Para la primera parte de la reacción (síntesis en etapa masa), se utilizaron peróxido de benzoilo (BPO) grado industrial, Luperox – 256 (L256), Luperox – 331 (L331) y J-Web; y para la etapa de suspensión se utilizó Perbenzoato de ter-butilo (PBTB) grado industrial. Las características de dichos iniciadores son las siguientes:

Tabla 6.1 Iniciadores radicálicos utilizados.

Iniciador	Característica
BPO	Iniciador de baja temperatura mono funcional
L-256	Iniciador de baja temperatura di funcional
L-331	Iniciador de alta temperatura di funcional
J-web	Iniciador de baja temperatura tetra funcional
PBTB	Iniciador de alta temperatura mono funcional

6.1.2 Materias primas utilizadas en el medio de suspensión.

- **Sistema de suspensión:**

Agua destilada.

- **Agente de suspensión:**

Alcohol polivinílico ($M_w = 124-186$ kg/mol y grado de hidrólisis de 87-89%) de Aldrich.

- **Estabilizador de suspensión:**

Cloruro de Sodio, grado industrial.

- **Surfactante:**

Nonilfenol, grado industrial, proporcionado por General Electric Speciality Chemicals.

6.2 Estrategia Experimental

Para poder alcanzar los objetivos planteados, se partió de un sistema previamente establecido para la síntesis de ABS. Se decidió trabajar con una composición fija de hule en cada síntesis. Dichos hules fueron proporcionados por el CID y por cuestiones de confidencialidad no se pudo describir la obtención de los mismos, así como algunas de sus características.

La importancia que se tiene acerca de los hules a emplear en la síntesis radicaba en la diferencia de características entre ellos, ya que se tenían PB de diferente porcentaje de grado cis, así como copolímeros Pb-St. Los hules empleados son el PB alto cis, PB medio cis, Copolímero 10:90 PB-St llamado S4 y otro hule tipo radial llamado Azaprene. Las características de estos materiales son explicadas en el siguiente capítulo.

Ahora bien, respecto a la síntesis y sus condiciones, se planteó en primera instancia seguir un procedimiento ya establecido con el propósito de agilizar el estudio y poder comparar el efecto del iniciador y el tipo de hule utilizado. Del mismo modo se realizaron 2 reacciones de síntesis con mismo iniciador y hule para tratar de encontrar reproducibilidad y, de esta manera, validar el método de síntesis. El siguiente paso fue el estudio de los cuatro iniciadores radicálicos en la síntesis, de manera que, basados en la resistencia al impacto de cada material, se seleccionen los iniciadores que mejor resultado de resistencia al impacto nos den. Después de la selección de los iniciadores se procedió al barrido de hules, con lo cual se pretende estudiar el efecto del hule en las propiedades del ABS. Para terminar se realizó el estudio del J-web en la síntesis de ABS, utilizando hules modelo. Dichas condiciones son las siguientes:

Tabla 6.2 Cantidades para síntesis de ABS.

Material	Cantidad (%)
Hule	8
Mezcla de St/An (composición azeotrópica 76/24)	92
Aceite Mineral	0.5
ATC	0.1
Iniciador	0.125

6.3 Síntesis del ABS.

La técnica utilizada para la síntesis de ABS fue del tipo intermitente o por lotes mediante masa-suspensión. A pesar que dicho método por lotes no es usado ampliamente a nivel industrial, se puede usar para nivel de investigación debido a la baja cantidad de material necesario, y por la gran consistencia y excelente procesabilidad que se obtiene de los materiales al utilizar este proceso. Esto nos permite obtener correlaciones adecuadas entre la síntesis, la morfología y las propiedades de los materiales finales.

De esta manera, la técnica de polimerización en masa-suspensión se aplicó de la misma manera en todas las reacciones, variando solamente el iniciador, o el tipo de hules, de acuerdo a la estrategia de trabajo implementada. Las condiciones de síntesis, en cuestión de cantidades, permanecieron fijas, sin embargo, el tiempo de polimerización en etapa masa depende de la inversión de fases, y esta se modifica dependiendo del tipo de hule empleado.

La técnica de polimerización es la que se describe, de manera general, a continuación. En un reactor Parr modelo 4551 con capacidad de un galón y con agitador ancla-turbina, se adicionan los monómeros de estireno y acrilonitrilo a temperatura ambiente junto con el hule cortado en pedazos pequeños (esto para facilitar su disolución en la mezcla), manteniendo una agitación entre 40 y 50 rpm, hasta disolución completa del hule en la mezcla de monómeros. Al tener lista la disolución se agrega el iniciador de baja temperatura junto con el ATC, y se fija una velocidad de agitación de 60 rpm y se polimeriza a 90° C o a 105° C, según el iniciador empleado, hasta obtener la inversión de fases (dicha inversión puede ocurrir a diferentes conversiones, por lo cual se tomó como base el cambio de viscosidad del sistema). Al lograr la inversión e fases se procede a la etapa suspensión, la cual consiste en abrir el reactor, retirar el ancla y agregar el iniciador perbenzoato de terbutilo, y se agita por 3 minutos para asegurar el mezclado. Después de dicha agitación se agrega el medio de suspensión. La reacción de polimerización se continua con una velocidad de agitación entre 600-650 rpm, siguiendo un programa de rampas de temperaturas, el cual consiste en 1.5 horas a 125° C, y 2.5 horas a 150° C. Al finalizar el producto en forma de perlas se filtra, se lava y se seca para su posterior procesamiento. Cabe destacar que la reacción de polimerización debe llevarse a cabo en atmósfera inerte, desde el punto en que se carga el reactor, hasta dentro de la etapa de suspensión.

6.3.1 Preparación del medio de suspensión

El medio de suspensión se prepara de la siguiente manera: en un recipiente metálico (de preferencia aluminio), con capacidad superior a dos litros, se calientan 2L de agua destilada hasta el punto de ebullición y se deja en ebullición por alrededor de 30-45 minutos. Posteriormente se procede a la agregación de 2g de Cloruro de sodio, 3g de

alcohol polivinílico y 1g de nonilfenol, permitiendo que el medio siga en ebullición por espacio de 45-60 minutos.

6.3.2 Observaciones sobre la síntesis de ABS.

Para la obtención de ABS mediante la técnica de masa-suspensión, se debe considerar en ambas etapas (masa y suspensión) algunos factores relevantes que deben ser controlados de manera adecuada, ya que estos determinan el éxito de la obtención del material final. A continuación se describen los factores más importantes y las principales acciones de control.

En la etapa masa un factor que es de suma importancia es la inversión de fases, pues cuando se cambia de la etapa masa a la suspensión sin haber logrado la inversión de fases, los productos finales presentan diferencias marcadas entre su apariencia y propiedades. Por lo tanto la detección de la misma es crucial en esta etapa. La manera de detectar dicha inversión fue hecha por medio de la medición de la viscosidad, tal y como lo reporta Ratnagiri (**Ram, 1999**), el cual demostraba que al suceder la inversión de fases, esta podía ser detectada por la caída de viscosidad del polímero en solución. Si dicha inversión no ocurre, la fase continua viene siendo el hule, mientras la fase dispersa, es la mezcla de SAN, lo cual provoca que se obtengan morfologías frágiles que puedan ser dañadas al procesar el material. Sin embargo, al lograrse dicha inversión, la fase continua es ahora el SAN injertado al hule en manera de microgeles, lo cual permite la disolución del material injertado.

Por su parte, en la etapa de suspensión el factor clave que determina el éxito final de la reacción es el agente de suspensión, que en este caso es el alcohol polivinílico. Este debe ser seleccionado en base a su peso molecular y el grado de hidrolisis ya que se ha reportado (**Mendizábal, 1992**) que teniendo pesos mayores a 70,000 g/mol y grados de hidrolisis cercanos a 88 conducen a polimerizaciones en suspensión estables, lo que nos permite obtener perlas como producto final. En caso contrario, se puede favorecer la coalescencia de las partículas y por consiguiente la aglomeración de las perlas en la suspensión.

6.4 Procesamiento de ABS

6.4.1 Extrusión y estabilización de ABS

Una vez obtenidas las perlas de ABS bajo las condiciones de síntesis previamente mencionadas, estas fueron estabilizadas de la siguiente manera: se prepara una mezcla de la resina de ABS con el antioxidante Irganox 1076, en cantidades de 0.5 partes por cien de resina (PHR), la cual se llevó a cabo en un extrusor C. W. Bradender Instrument D6/2 Compounder Twin Screw Mixer, de doble husillo contra rotatorio y con un diámetro de 42mm en cada husillo, además cuenta con cuatro zonas de mezclado a lo largo del husillo. Las condiciones de operación del extrusor son las que se muestran a continuación.

Tabla 6.3 Condiciones de operación durante la extrusión del ABS.

Zonas de calentamiento	1/2/3/dado
Perfil de temperaturas (° C)	165/185/205
Temperatura del dado (° C)	205
Velocidad del tornillo (rpm)	35
Presión (bar)	70-100
Tiempo de residencia (min)	3.5

Zona 1 = alimentación; Zona 2 = compresión; Zona 3 = dosificación

6.4.2 Moldeo por inyección de los ABS

Los ABS estabilizados mediante el proceso de extrusión fueron inyectados posteriormente en una inyectora Hi Tech modelo HT 150 Fu Shun Shin, para obtener las probetas de prueba estándar que nos permitieron realizar las pruebas dinámico-mecánicas, morfológicas y las pruebas de resistencia al impacto y resistencia a la tensión. Las condiciones de inyección se presentan en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4 Condiciones de inyección empleadas en el procesado del ABS.

Perfil de temperatura (° C) [Zona 1 -4]	240/240/220/200
Temperatura de Inyección (° C)	200
Presión de sostenimiento (bar)	60/35
Presión de inyección (bar)	110/90/80
Velocidad de inyección (s)	20/35/30
Tiempo de inyección (s)	25
Tiempo de enfriamiento (s)	19
Velocidad del husillo (rpm)	90
Tamaño de disparo (mm)	26

Zona 1 = alimentación; Zona 2 = compartimiento; Zona 3 = bombeo; Zona 4 = boquilla

6.5 Metodología para evaluar la viscosidad, gel e injerto en función de la conversión.

El estudio consistió en tomar muestra cada cierto tiempo, según la reacción para poder tomar mediciones de viscosidad y, de esta manera, poder detectar el punto de inversión de fases, tomando en cuenta la conversión obtenida hasta dicho momento.

6.5.1 Muestras de viscosidad.

Para realizar las mediciones de viscosidad se tomaban 10 g de muestra y estos se disolvía en 100mL de Tolueno y se medían con un viscosímetro digital brookfield dv-11, el cual era usado con el husillo #2, se realizaban mediciones en cps, utilizando el método SPDL 061.

6.5.2 Porcentaje de conversión.

Para obtener el porcentaje de conversión se utilizaba la misma muestra de viscosidad, la cual se precipitaba utilizando metanol industrial. Dichas muestras precipitadas eran guardadas para utilizarse en la determinación de porcentaje en gel.

Para obtener el % de conversión se utilizaba la siguiente fórmula:

$$\%Conversion = \frac{pf - \left(pi \cdot \frac{\%hule}{100} \right)}{pi - \left(pi \cdot \frac{\%hule}{100} \right)} \times 100 \quad \text{Ecuación 6.1}$$

Donde:

pf = peso final de la muestra

pi = pi de muestra (10g)

De manera que se tiene que quitar el porcentaje de hule utilizado en la síntesis.

6.6 Caracterización del ABS.

6.6.1 Contenido de gel.

El contenido de gel se determinó disolviendo 0.5 g de cada precipitado, así como las perlas finales obtenidas de cada reacción. Y se disolvían en 25mL de mezcla de MEK-Tolueno al 50% hasta disolución completa. Posteriormente, se separaba la fracción insoluble (gel), de la fracción soluble (matriz de SAN) por medio de centrifugación utilizando una centrifuga Avanti a 20,000 rpm y una temperatura de -15° C durante 1 hora. El sobrenadante se precipita en metanol para obtener el SAN libre y el gel se seca a vacío a una temperatura de 30 °C hasta peso constante. El contenido de gel se determina gravimétricamente.

6.6.2 Peso molecular del SAN libre o matriz de SAN en el ABS.

El peso molecular se determinó mediante el uso de la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando un Cromatógrafo de líquidos Water con detector 2414 y bomba 515, utilizando una curva de calibración de poliestireno. Se obtuvo el peso molecular promedio en número de la matriz de SAN en los diferentes ABS. Las muestras se preparan disolviendo 40mg de muestra en 10mL de THF grado HPLC, y se agitan hasta su disolución completa en un Mistral-Multi Mixer, de aquí se filtra con filtros de 0.2 µm y se coloca en viales que van dentro del carrusel del equipo.

6.6.3 Contenido de acrilonitrilo en ABS.

La composición de St-An en el SAN libre se obtuvo mediante el precipitado de las pruebas de contenido en gel y de la prueba de GPC. El tratamiento que se le dio al precipitado fue pesar 5mg de muestra y disolverlos en cloroformo deuterado, y fue medido por RMN. Después se toman la señal de estireno que aparece aproximadamente entre 7.5 y 6.8ppm y la de acrilonitrilo que aparece aproximadamente entre 2.5 y 2ppm de desplazamiento.

A continuación se presenten las ecuaciones empleadas para obtener la relación St-An del SAN libre.

$$St = \frac{\text{integral de la señal de H aromáticos del St}}{\text{Hidrogenos de señal de St}} \times PM_{St} \quad \text{Ecuación 6.2}$$

Donde:

Integral de la señal: valor obtenido del RMN,

Hidrógenos aromáticos de señal de St: 5

PM_{St} = Peso de unidad repetitiva del St 104g/mol

$$An = \frac{\text{integral de la señal del H del AN}}{\text{Hidrogenos de señal de AN}} \times PM_{An} \quad \text{Ecuación 6.3}$$

Donde:

Integral de la señal: valor obtenido del RMN,

Hidrógenos de señal de AN: 1

PM_{St} = Peso de unidad repetitiva del St 53.1g/mol

$$\%St = \frac{St}{St+An} \times 100 \quad \text{Ecuación 6.4}$$

$$\%AN = \frac{AN}{St+AN} \times 100$$

Ecuación 6.5

6.7 Morfología

La morfología de los ABS se analizó mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM) en un microscopio electrónico de barrido modelo JSM-7401F de JEOL. Las muestras analizadas fueron primero cortadas utilizando un ultramicrotomo LEICA ULTRACUT-R con cuchilla de vidrio y el espesor obtenido fue de aproximadamente 150nm. Posteriormente para contrastar las fases, los cortes fueron teñidos con tetróxido de osmio. Posteriormente, a partir de las micrografías obtenidas se determinaron los siguientes parámetros morfológicos.

Diámetro promedio de partícula.

$$Dn = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n}$$

Ecuación 6.6

Donde:

D_i = diámetro de cada partícula

n = número de partículas

6.8 Pruebas de desempeño

6.8.1 Pruebas de resistencia al impacto

La resistencia al impacto de los ABS sintetizados se determinó mediante el método IZOD, el cual consiste en romper una probeta con muesca utilizando un péndulo. Las pruebas se realizaron en un equipo marca CSI modelo 137, de acuerdo a la norma ASTM D-256. Las probetas empleadas fueron de longitud de 2 pulgadas.

6.8.2 Pruebas de resistencia a la tensión

Las pruebas de resistencia tensil se llevaron a cabo en un equipo Universal Instron modelo SF-120 de acuerdo a la norma ASTM D-638. Además junto a esta prueba se obtuvo

el módulo de Young con la pendiente de la curva esfuerzo deformación. La prueba se realizó con una carga de 500 lb, con una rampa de 0.2 in/min, utilizando probetas tipo hueso de 1 mm de espesor y teniendo longitud de 2 in en el área de prueba.

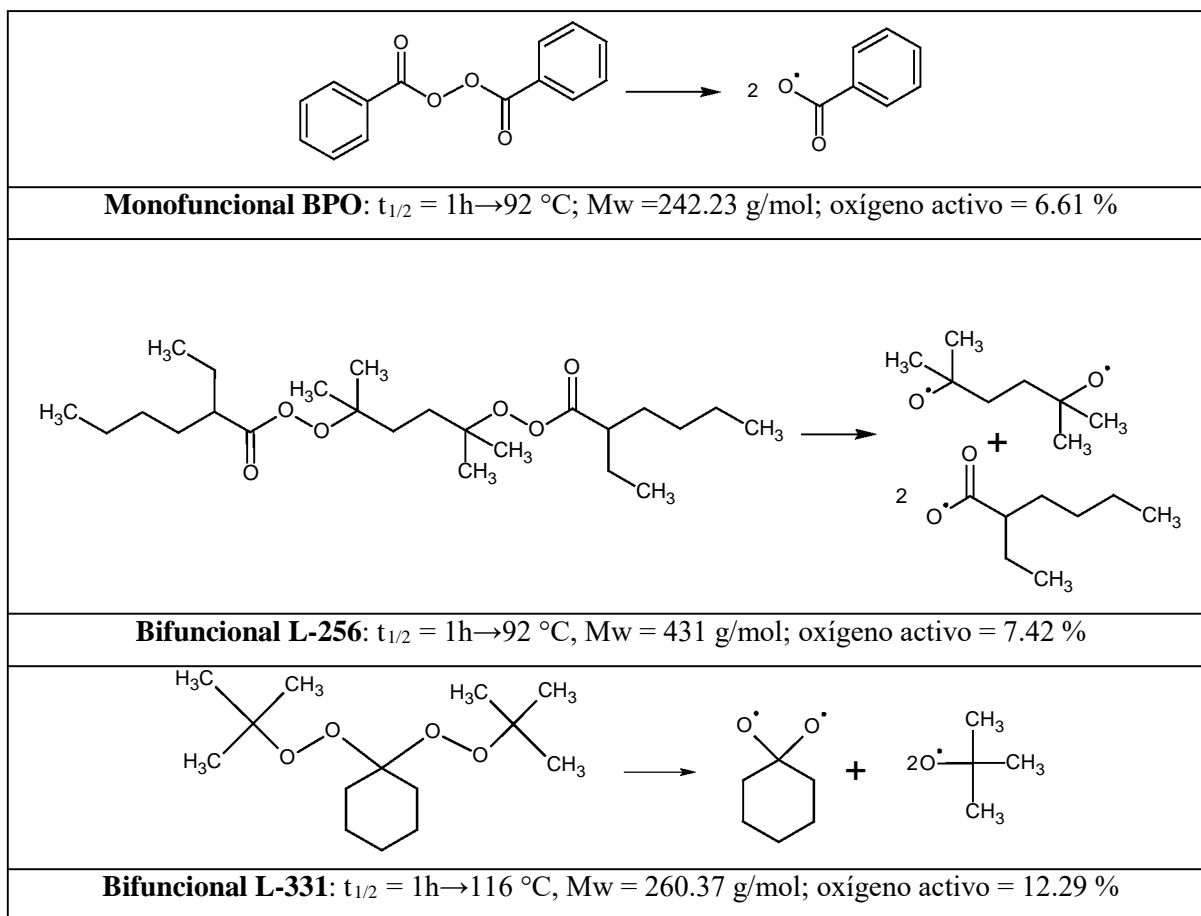
6.8.3 Pruebas dinámico-mecánicas en estado sólido

Las pruebas dinámico-mecánicas en el estado sólido se realizaron en modo flexión utilizando un equipo DMA Q800 V20.24 Build 43 de TA instruments, con un barrido de temperatura de -150 a 200 °C, a una frecuencia de 1.00 Hz, con una amplitud de 5 μm y utilizando una rampa de calentamiento de 3° C/min hasta llegar a 170° C. La isoterma empleada fue de 3 min. Las probetas empleadas fueron los restantes de la prueba de resistencia al impacto.

7 PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 Estudio sobre el empleo de iniciadores mono y multifuncionales en la síntesis de ABS.

En las figuras 7.1, 7.2 y 7.3 se muestran las características generales de los iniciadores y hules utilizados en la síntesis de ABS. Se emplearon cuatro diferentes iniciadores un monofuncional y tres multifuncionales. Respecto a los hules, se utilizaron: i) PB alto *cis*, ii) PB medio *cis*, iii) PB radial con microestructura aleatoria y iv) copolímero de estireno/butadieno con composición PS/PB:10/90.



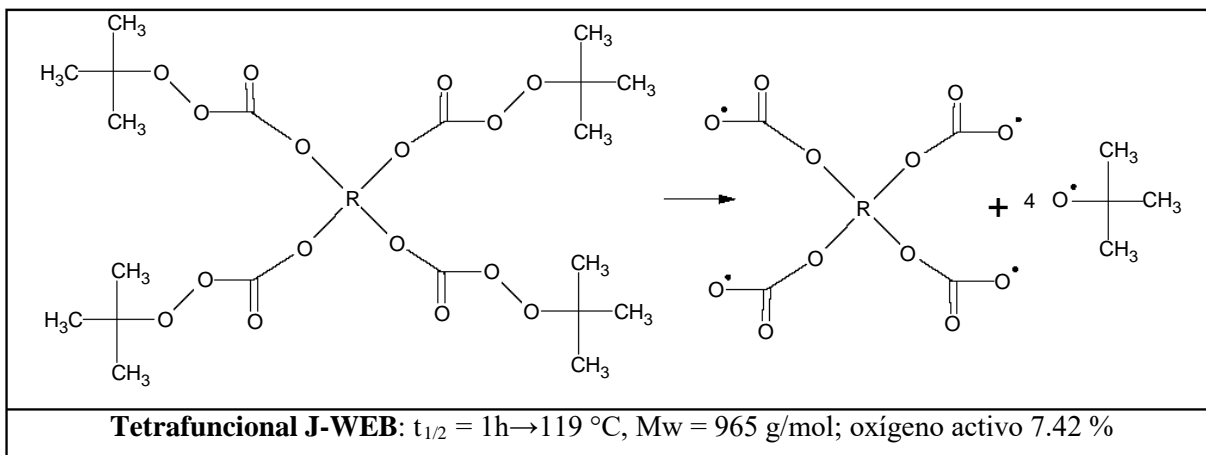






Figura 7.1 Estructuras y características de los iniciadores usados en la síntesis de ABS

cis 1,4	trans 1,4	vinilo 1,2
$T_g \approx -100\text{ }^\circ\text{C}$	$T_g \approx -80\text{ }^\circ\text{C}$	$T_g \approx 0\text{ }^\circ\text{C}$
$T_m \approx 0\text{ }^\circ\text{C}$	$T_m \approx 140\text{ }^\circ\text{C}$	

Figura 7.2 Microestructuras y características que puede presentar el PB

Estructura molecular	Características
 <p data-bbox="380 478 846 510">Hule Polibutadienio Alto cis (HAC)</p>	<p data-bbox="1078 247 1349 279">Mw = 470,000 g/mol</p> <p data-bbox="1149 338 1278 369">PDI = 5.4</p> <p data-bbox="1105 432 1321 464">Estructura: lineal</p> <p data-bbox="1122 527 1305 558">cis 1,4 ≈ 97 %</p> <p data-bbox="1036 617 1391 648">Síntesis: Ziegler-Natta→Nd</p>
 <p data-bbox="370 915 857 947">Hule polibutadienio Medio cis (HMC)</p>	<p data-bbox="1078 674 1349 705">Mw = 260,000 g/mol</p> <p data-bbox="1149 764 1278 795">PDI = 2.2</p> <p data-bbox="1105 858 1321 890">Estructura: lineal</p> <p data-bbox="1062 953 1365 984">cis 1,4 ≈ 97 % Síntesis:</p> <p data-bbox="1122 1005 1305 1037">Aniónica→Li</p>
 <p data-bbox="277 1444 948 1476">Hule polibutadienio radial aleatorio Azaprene (AZA)</p>	<p data-bbox="1078 1087 1349 1119">Mw = 301,000 g/mol</p> <p data-bbox="1143 1178 1284 1209">PDI = 1.23</p> <p data-bbox="1057 1272 1370 1356">Estructura: radial con microestructura aleatoria</p> <p data-bbox="1068 1419 1359 1451">Síntesis: Aniónica→Li</p>
 <p data-bbox="272 1703 971 1787">Copolímero en bloque parcialmente aleatorizado de estireno/butadieno con composición PS/PB:10/90 (S4)</p>	<p data-bbox="1078 1507 1349 1539">Mw = 190,000 g/mol</p> <p data-bbox="1143 1598 1284 1629">PDI = 1.14</p> <p data-bbox="1057 1692 1370 1724">Poliestireno total = 10 %</p> <p data-bbox="1045 1776 1382 1808">Poliestireno bloque = 6 %</p>




			Estructura: lineal cis 1,4 \approx 50 % Síntesis: Aniónica \rightarrow Li
			
Microestructura cis 1,4	Microestructura trans 1,4	Microestructura vinilo 1,2	Unidades de poliestireno

Figura 7.3 Representación esquemática de las estructuras de los hules utilizados en la síntesis de ABS.

Para la primera parte se partió del uso de PB alto cis, debido que al tener 97% de estructura cis, puede considerarse como un material perfecto para fines de investigación. La nomenclatura de cada material consiste de nombrar primero el hule empleado, seguido del iniciador. Ejemplo: HAC-BPO, lo cual significa hule alto cis con iniciador BPO.

7.1.1 Caracterización química

En este estudio, la elevada microestructura cis permitirá evaluar principalmente el efecto de cada iniciador. Así, en la Figura 7.4 se muestra el comportamiento de la conversión y la viscosidad (normalizada) en función del tiempo de reacción en la etapa masa durante la síntesis de ABS. La concentración de iniciador en cada reacción fue de 0.025 % P/P y la temperatura de reacción: BPO = 90 °C, L-256 = 90 °C, L-331 = 105 °C y J-WEB = 90°C. Se puede observar que bajo la concentración empleada, el iniciador monofuncional BPO presenta la menor capacidad para llevar a cabo la copolimerización de los monómeros de estireno y acrilonitrilo. Los iniciadores L-256 y J-WEB presentan conversiones semejantes en un lapso de 45 min. El iniciador L-256 se descompone bajo una temperatura de 90°C que obedece al tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 1h y es notable que es efectivo para llevar a cabo la copolimerización. Por su parte, la temperatura de reacción en el J-WEB fue menor a la temperatura de 119 °C que corresponde al tiempo de vida mediade 1 h.

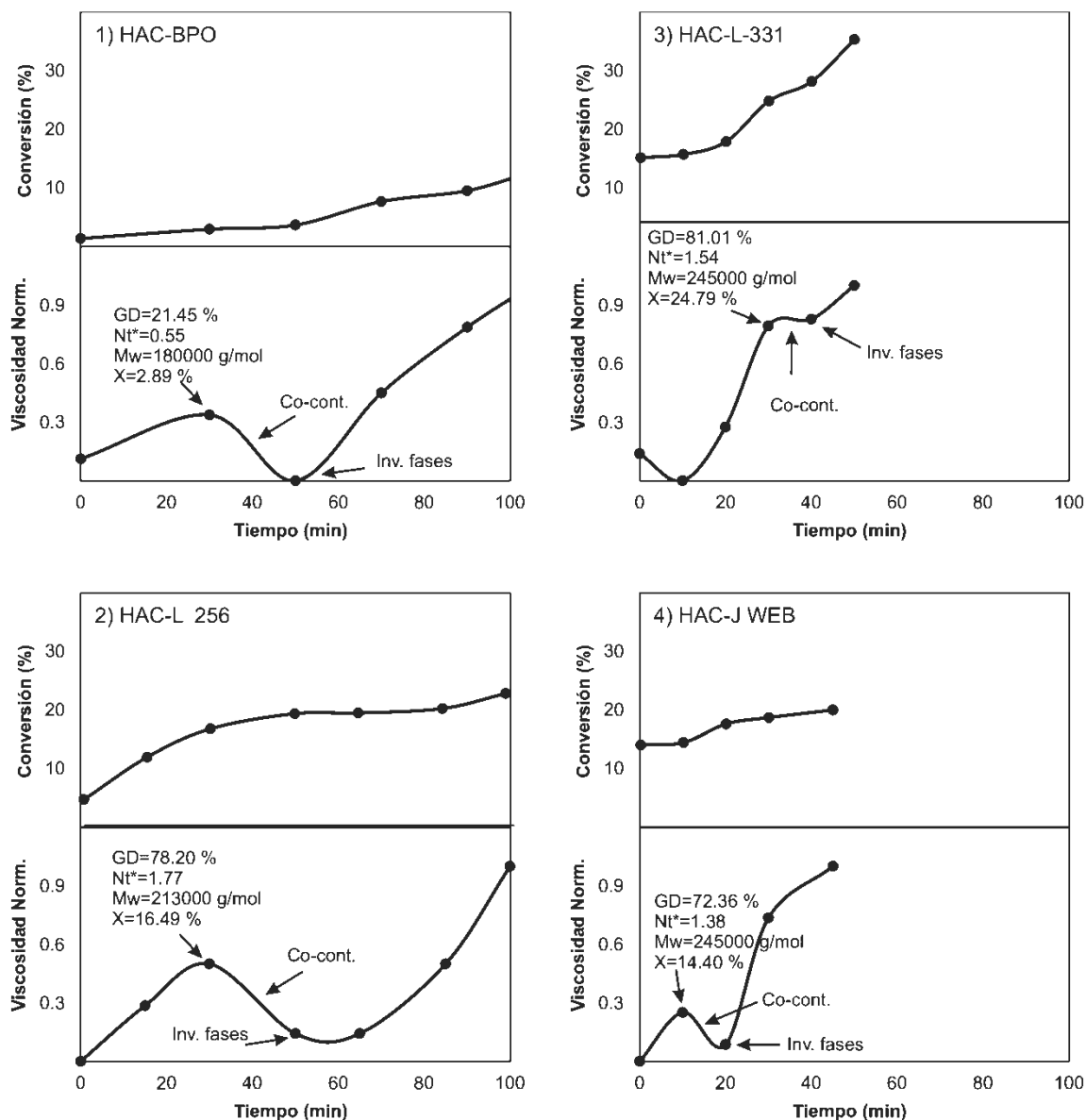


Figura 7.4. Evolución de la conversión y viscosidad en función del tiempo de polimerización utilizando el hule alto *cis*.

La razón de emplear 90°C para llevar a cabo la síntesis con el iniciador J-WEB obedece al hecho de que a una mayor temperatura no fue posible controlar la reacción. En este proyecto, se intentaron realizar polimerizaciones a 105 °C, sin embargo el considerable incremento de temperatura ($\approx 135^\circ\text{C}$) y viscosidad en un lapso menor a 20 min no permitieron pasar a la etapa de suspensión, formándose un producto indeseable altamente viscoso. Así entonces, se planteó utilizar una temperatura más baja, y en estas condiciones el

iniciador se descompone más lentamente aunque la generación de 4 mono-radicales y 1 tetra-radical (ver descomposición en Figura 7.1) son suficientes para llevar a cabo la copolimerización.

Es importante mencionar que ambos iniciadores son multifuncionales, y presentan concentraciones de oxígeno activo no muy diferentes 7.42 % y 6.63 % para el L-256 y J-WEB respectivamente. Este hecho hace posible que lleven a cabo tasas de polimerización en el mismo orden utilizando el hule alto cis. Por su parte, el iniciador L-331 permite una mayor conversión debido por un lado a la alta temperatura la cual favorece la polimerización térmica de los monómeros y por el otro a la elevada concentración de oxígeno activo (12.63%).

La evolución de la viscosidad presentó en todos los casos un comportamiento típico de este tipo de polimerizaciones, atravesando por un máximo y un mínimo. Estos eventos son característicos de la inversión de fases. Entre el máximo y mínimo de la viscosidad, existe un periodo de co-continuidad posterior al cual se establece la morfología. Es importante mencionar que cualquier variación en el comportamiento de la viscosidad tendrá repercusiones drásticas en la morfología final del material.

En este sentido, es claro apreciar que el tipo de iniciador puede modificar notablemente el punto de inversión de fases. El BPO permite que la IF ocurra a muy baja conversión, los iniciadores L-256 y J-WEB provocan que la inversión de fases ocurra alrededor del 15 %, mientras que el L-331 requiere de una conversión mayor cercana al 25 % para producir la IF. Para explicar este comportamiento es necesario analizar el grado de injerto (GD) alcanzado al momento de la inversión de fases. Teniéndose el siguiente orden $GD \text{ BPO} < GD \text{ J-WEB} < GD \text{ J-256} < GD \text{ L-331}$. Ahora bien, como se describió en la sección de antecedentes, el procesos de inversión de fases depende de 1) condiciones de agitación, 2) viscosidad de las fases y 3) aspectos interfaciales que se manifiestan en la reacción. El primer punto es crucial para que pueda ocurrir la inversión de fases, en caso de no tener agitación en la reacción, se obtendría un material totalmente reticulado. El segundo punto mantiene los dominios de las fases y permite que se lleve a cabo la evolución fase dispersa→fase co-cotinua→fase continua. El tercer punto relacionado con los aspectos

interfaciales tiene la facultad de determinar la conversión a la cual se produce la inversión de fases. En caso de haber una baja interacción interfacial en el sistema de reacción, es decir un bajo valor de GD la inversión de fases se tiende a correr a bajas conversiones, caso contrario, en la medida que existe una mayor interacción entre fases dado un mayor GD, la inversión de fases se mueve a mayores conversiones. Para visualizar lo anterior debemos considerar que al principio de la reacción existe una sola fase de SAN/hule, sin embargo una vez que tiene lugar la copolimerización del SAN, ocurre una separación de fases, formándose las fases SAN/hule y SAN/PSAN, fases continua y dispersa respectivamente.

En ambas fases se lleva a cabo la formación del copolímero de PSAN y adicionalmente en la fase SAN/hule se forma el copolímero injertado PSAN-g-hule. Cuanto mayor sea la cantidad de este copolímero injertado, mayor será la estabilidad brindada a las fases, esta situación requerirá entonces de una mayor cantidad de fase dispersa para provocar la inversión de fases. Es decir mayor conversión cuanto mayor sea el GD al momento de la IF.

Los pesos moleculares obtenidos al momento de la inversión de fases son en general mayores en el caso de utilizar iniciadores multifuncionales. Este comportamiento puede atribuirse al hecho de que las especies que se generan bi y tetra radicales pueden tener el crecimiento en ambos lados. Conduciendo a cadenas de mayor tamaño en comparación con un iniciador monofuncional. Los pesos moleculares obtenidos del material al final del proceso de polimerización (ver Tabla 7.1) no pueden ser comparables, debido a que en la etapa de suspensión se agrega otro iniciador y principalmente debido a que una gran parte del acrilonitrilo puesto al inicio de reacción se pierde al momento de pasar de la etapa masa a suspensión en el medio acuoso (ver Tabla 7.1). La composición de AN fue determinada mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y en el Anexo 2 se muestran los espectros obtenidos de cada material. Cabe hacer mención que el monómero de AN es polar y altamente soluble en el agua presentando el valor de 7g/100ml H₂O a 20°C.

Ahora bien, existen dos factores principales que pueden afectar la cantidad perdida de acrilonitrilo al momento de pasar al proceso de suspensión:

1) cantidad de acrilonitrilo disponible, el cual depende por un lado de la eficiencia del iniciador para llevar a cabo la copolimerización de estireno y acrilonitrilo, si bien se parte de una composición azeotrópica, no se garantiza que los iniciadores empleados mantengan el régimen de dicha composición. Por otro lado, también depende de la conversión a la cual se pasa a la suspensión, a bajas conversiones hay más monómero de acrilonitrilo.

2) Estatus de la relación interfacial, el cual depende del copolímero injertado de PSAN-g-hule y el grado de injerto representa una medida directa de esta especie. Este copolímero injertado puede actuar como una barrera interfacial que puede impedir el transporte de especies entre las fases. Un alto grado de injerto podría impedir la pérdida de AN al momento de pasar a la etapa de suspensión.

Tabla 7.1 Características de la fase dispersa y continua de los ABS sintetizados utilizando el hule alto *cis*.

Material	Gel (%)	M _{WPSAN} (g/mol)	IH	AN _{Final} (%)	X _{susp} (%)	GD _{IF} (%)	Nt* _{IF}
HAC-BPO	32.65	249000	2.62	20	12.72	21.45	0.55
HAC-L 256	30.62	230000	2.46	24	22.53	78.20	1.77
HAC-L 331	23.27	219000	2.13	9	35.29	81.01	1.54
HAC-J WEB	27.05	245000	2.69	16	19.97	72.36	1.38

M_{WPSAN}: peso molecular en peso de la matriz evaluado del material final; IH: índice de hinchamiento evaluado en el material final; AN_{Final}: composición de acrilonitrilo en el material final; X_{susp}: conversión a la cual se pasó a la etapa de suspensión; GD_{IF}: grado de injerto evaluado en la inversión de fases; Nt*: densidad de injerto evaluada en la inversión de fases.

7.1.2 Caracterización dinámico-mecánica y morfológica

La primera parte de este apartado consiste en el comportamiento dinámico-mecánico de los materiales en estado sólido. En este capítulo se pretende establecer una correlación entre la estructura de las partículas y la posible restricción generada por los injertos presentes, así como además la variación en la T_g de la fase hulsosa. En cada material se encontraron diferencias en las temperaturas de transición del módulo de pérdida de cada material. Así

mismo, se observó cómo dependiendo de la estabilidad de las partículas se obtenían variaciones en dichas transiciones, de modo que con el iniciador JWEB se presentó un cambio mayor en comparación con los otros iniciadores. La figura 7.5 nos demuestra este comportamiento.

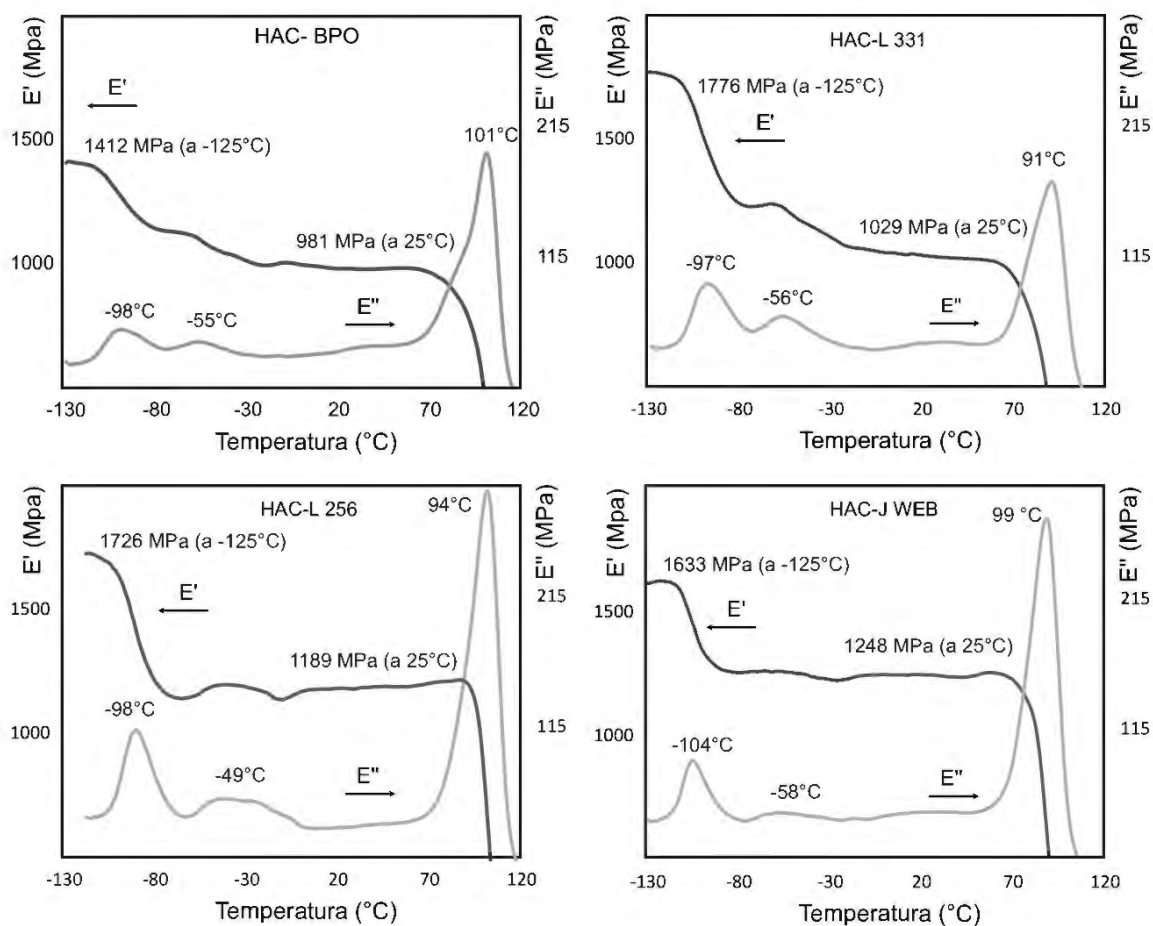


Figura 7.5 Comportamiento dinámico-mecánico de los ABS's sintetizados con el hule alto *cis* y empleando diferentes iniciadores.

Como se puede observar, con los tres primeros iniciadores, la primera transición tiene lugar prácticamente a la misma temperatura, sin embargo, el JWEB es el que más recorre la temperatura hacia bajas temperaturas. Ahora bien, las transiciones vítreas de los materiales (aquellas presentes entre -130 y 110° C) de la fase elastomérica, se presentan a bajas temperaturas y son asociada a la caída del módulo de almacenamiento. La Tg de la fase hulsosa corresponde a los valores marcados en las gráficas para la primera transición en el

módulo de pérdida. Sin embargo, en este trabajo solo se evaluarán las transiciones correspondientes a la fase hulosa, ya que de acuerdo a diversos trabajos los cambios más relevantes en la morfología, oclusiones presentes y adhesión entre las fases, pueden detectarse por medio de los picos de transición y los desplazamientos en función de la temperatura. Del mismo modo, al tratar de explicar el comportamiento del desplazamiento a bajas temperaturas en las transiciones de la fase hulosa con el iniciador J-Web, podemos decir que esto sucede por la alta estabilidad presente en las partículas que tiene este material, esto es debido a que si tomamos en cuenta el momento en el cual se da el enfriamiento de la muestra para esta prueba, se provoca un estado de tensión en todas las direcciones en cada partícula y se provoca una presión negativa en las partículas conduciendo a un incremento en el volumen libre de las partículas provocado por la deformación que sufren (Bates, 1983), permitiendo que las partículas se contraigan de mayor manera a bajas temperaturas, lo cual al aumentar la temperatura necesitaría menor cantidad de energía para lograr el movimiento macromolecular en el hule y así poder detectar la Tg del mismo, lo que provoca este corrimiento hacia bajas temperaturas. En este sentido, mientras se tenga mayor estabilidad es cuando se podrá obtener comportamientos como el anterior descrito.

En la Figura 7.6 se muestra el desarrollo morfológico final de los diferentes ABS sintetizados. Se ve que el ABS obtenido con el iniciador BPO presenta una morfología tipo salame con oclusiones múltiples de PSAN. Asimismo, dicha morfología es la que presenta el mayor tamaño. Por su parte, los iniciadores L-256 y L-331 presentaron también morfologías tipo salame con tamaños semejantes aunque considerablemente más pequeño el tamaño de partícula en comparación con la obtenida con el BPO. Cabe destacar que las mediciones de tamaño de partícula se hicieron por duplicado y se tomaron las mediciones de diámetro promedio de partícula. Los tamaños de partícula se muestran en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2 Tamaños de partícula encontrados para los sistemas de ABS con PB alto cis.

Material	# Partículas	Diámetro de partícula promedio(μm)
HAC-BPO	670	0.38557 ± 0.01221
HAC-L256	1800	0.28405 ± 0.01252
HAC-L331	800	0.1450 ± 0.00786
HAC-JWEB	ND	ND

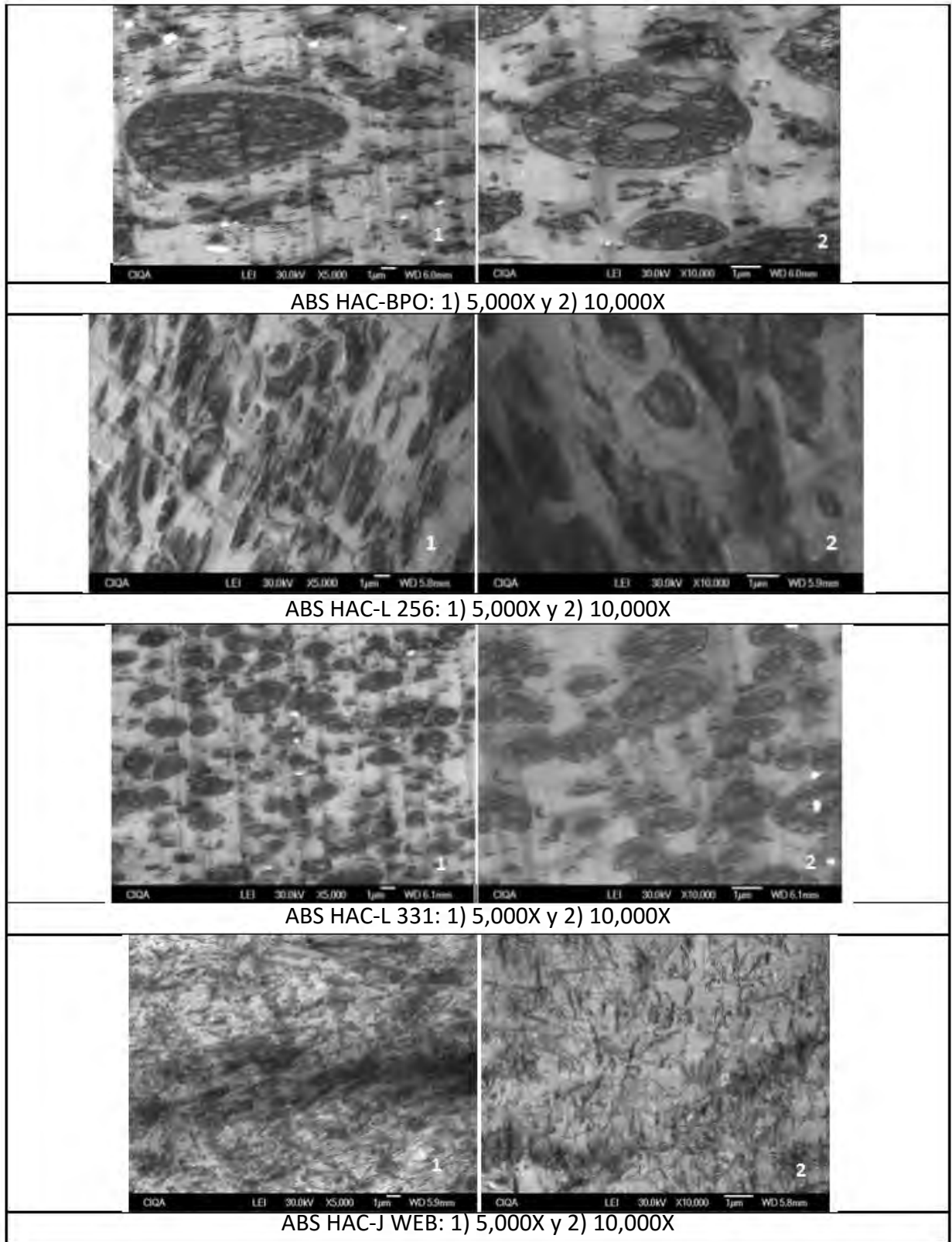


Figura 7.6. Micrografías de ABS's usando el hule alto *cis* y diferentes iniciadores

Esta diferencia puede explicarse tomando en cuenta el valor de GD al momento de llevarse a cabo la inversión de fases, el cual es mucho menor en el BPO. Este bajo valor del GD en el BPO, denota una alta tensión interfacial y conduce a morfologías de gran tamaño. Por su parte, el GD de los iniciadores L-256 y L-331 al ser mayor generan un sistema más estabilizado con menor tensión interfacial, dando como resultado partículas de menor tamaño. El caso del iniciador J-WEB fue diferente, la morfología obtenida del tipo fr puntos y vatillas presenta un tamaño muy pequeño aunque el GD no es tan diferente del obtenido con el L-256 y L-331. Este desarrollo morfológico se puede explicar teniendo en cuenta la estructura que se podría generar con la especie tetra-radical formada a partir de la descomposición del iniciador J-WEB (ver Figura 7.1 y Figura 7.6).

En la Figura 7.7 se propone como se dan los injertos en los PB según la descomposición del iniciador empleado, de manera que se puede observar como se da el injerto de las cadenas de SAN en la cadena de PB. Así mismo el JWEEB tiene la capacidad de formar un injerto (o injertos) con cuatro ramas de PSAN las cuales evidentemente tienen una mayor capacidad de estabilización en las fases, ya que estas le proveen a la partícula una parte compatible con la matriz de PSAN en mayor proporción que con cualquiera de los otros iniciadores.

En la Tabla 7.1, se puede apreciar el valor de Nt^*_{IF} y se ve que el número de cadenas injertadas de PSAN por cadena de PB es similar en los sistemas L-256, L-331 y J-WEB, de manera que en el ABS con el J-WEB el injerto provocado con el tetra-radical se sugiere es el responsable de la morfología altamente extendida sin oclusiones, debido a que puede ocurrir impedimento estérico entre las cadenas que se injertan por medio del tetra radical. En cuanto a la fase elastomérica generada determinada por el contenido de gel, las diferencias entre los valores de cada ABS se explican teniendo en cuenta el copolímero de SAN injertado y las oclusiones de PSAN. A pesar de las diferencias encontradas en el contenido final de AN, no se podría explicar si este fenómeno afecta de alguna manera las propiedades finales del sistema. El índice de hinchamiento presentado en los materiales es relativamente similar en todos los casos y no muestra diferencias marcadas entre los materiales.

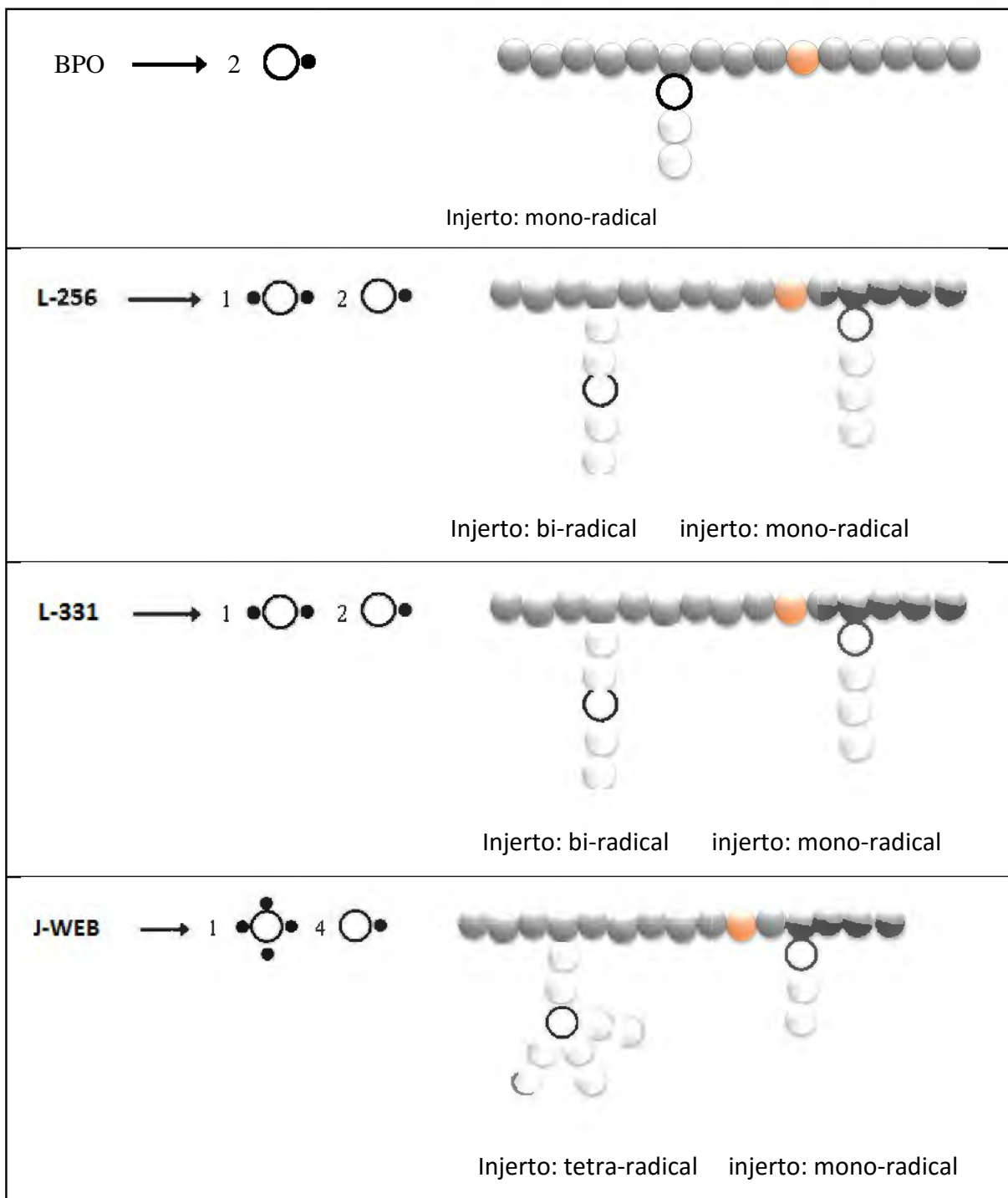


Figura 7.7. Posibles estructuras injertadas de polibutadieno con diferentes iniciadores.

7.1.3 Caracterización mecánica

La Figura 7.8 contiene el comportamiento mecánico de los materiales obtenidos.

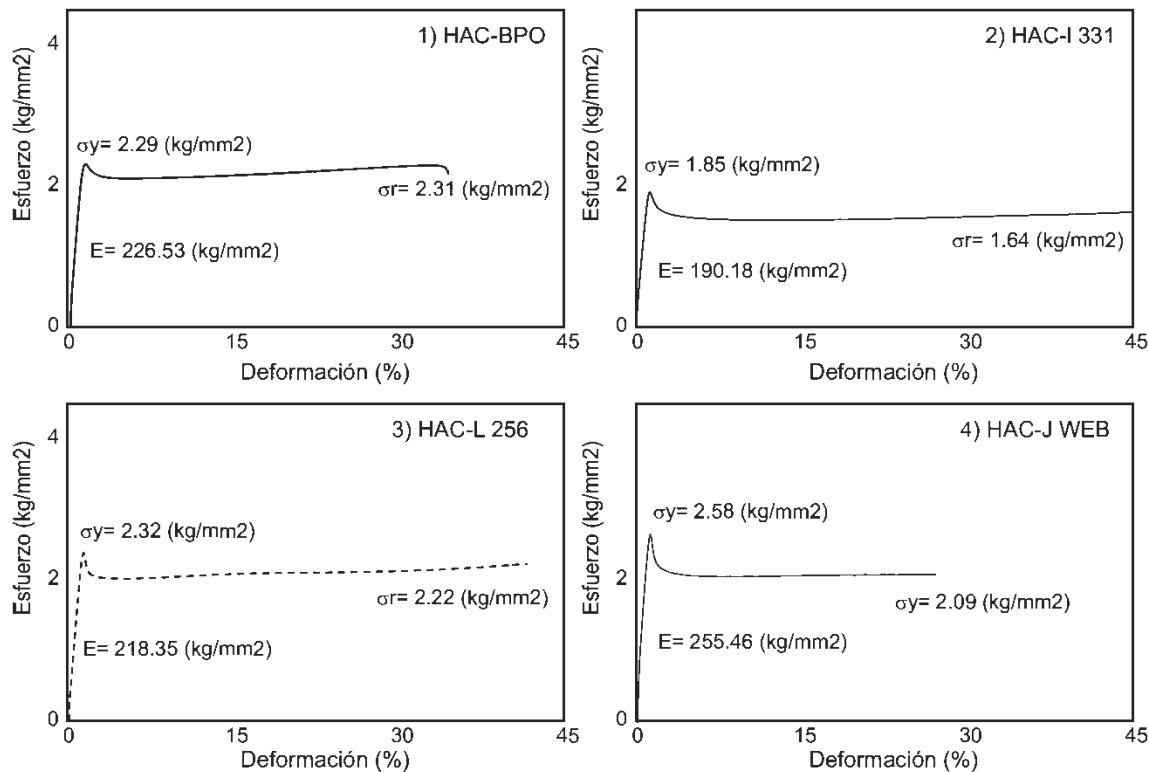


Figura 7.8 Comportamiento esfuerzo-deformación de los ABS's sintetizados con el hule alto *cis* y empleando diferentes iniciadores.

Comparando los diagramas podemos observar como los ABS con BPO y L256 tienen prácticamente la misma resistencia a la tensión, mas sin embargo, diferente resistencia a elongarse, siendo los sistemas con iniciadores multifuncionales los que soportan más este tipo de elongación, a excepción del JWEB que presenta prácticamente el mismo valor que el BPO. A su vez, el sistema con L331 es el que presentó menor tamaño de partícula y a su vez la menor resistencia al punto de cedencia, lo que indica que la formación de las microfallas o “crazes” se alcanza de manera más lenta, lo que permite mayor deformación del material y por ende mejor resistencia mecánica. Dicho comportamiento puede deberse a la gran cantidad de partículas pequeñas presentes en el sistema. Sin embargo, el sistema con J Web no presenta partículas “salame” y si tipo

elongada, y a su vez presenta valor de cedencia mayor al L 256, lo que puede indicar que la deformación por microfallas puede necesitar mayor energía al no tener partículas del tipo salame, y podría suceder reorientación en dichas varillas para mejorar la propiedad de impacto y cedencia, aunque dicha teoría no está probada sería considerable estudiarlo en el futuro para poder confirmar o rechazar esta teoría. Ahora estudiando el efecto presentado por la resistencia al impacto, el material que mayor resistencia al impacto presentó fue el obtenido con L 256, debido al tamaño de partícula obtenido y la morfología tipo salame. Aunque el material obtenido con J Web no presenta este tipo de morfologías, si presentó alto valor de impacto, de manera que podría ser objeto de estudio, el evaluar cómo podrían conjugarse las diferentes propiedades como el contenido en gel, el grado de injerto y peso molecular para poder aumentar esta propiedad y no depender solamente del tipo de partícula.

También la Tabla 7.3 nos presenta los resultados de propiedades mecánicas.

Tabla 7.3 Propiedades mecánicas del ABS basado en PB alto cis.

Reacción	Tensión a la cedencia (Kg/mm ²)	Módulo (Kg/mm ²)	Resistencia al Impacto (J/m)	% Elongación promedio
HAC-BPO	2.55	227	200	33
HAC-L 256	2.66	218	406	43
HAC-L 331	2.12	190	277	44
HAC-J WEB	2.94	255	237	32

7.2 Estudio sobre el empleo de hules de diferente estructura en la síntesis de ABS.

Esta etapa de la investigación consiste en el empleo de diferentes tipos de hules para la síntesis de ABS. La diferencia que presentan los hules es de manera estructural, siendo el PB alto cis un polímero lineal, PB medio cis es polímero también lineal pero diferente conformación, hule S4 copolímero PS-PB 10-90 en bloque y, por último, el hule Azaprene, el cual es un hule radial. A su vez, los pesos moleculares de cada hule son diferentes,

siendo el hule S4 el de menor peso molecular y el PB alto cis el de mayor peso. Además se realizó un comparativo entre cada hule mediante la síntesis de ABS por medio de 2 iniciadores, el L 256 y el J WEB, dejando dos ABS por cada hule empleado. Cabe destacar que la comparación se hace entre diferente iniciador para cada hule.

7.2.1 Caracterización química

En las Figuras 7.9 – 7.11 se muestra el comportamiento de conversión y viscosidad en función del tiempo de polimerización en la síntesis de ABS, empleando los iniciadores L-256 y J-WEB. Se seleccionaron estos dos sistemas debido a la baja temperatura de reacción (90 °C) y además el hecho de probar el iniciador J-WEB con otro tipo de hules representa una mayor contribución tecnológica dado que hasta el momento no se han sintetizado ABS con este tipo de iniciador. Cabe hacer mención que también se tomo en cuenta el alto valor de resistencia al impacto obtenido 407 J/m y 237 J/m para L 256 y J Web, respectivamente.

Se aprecia en todos los casos que la tasa de polimerización es mayor al utilizar el iniciador L-256, debido a la mayor descomposición del iniciador L-256, dado que el tiempo de vida media a 90 °C es 1 h. También en todos los casos, la conversión a la cual se llega a la inversión de fases es menor con el iniciador J-WEB, lo cual puede atribuirse a un menor grado de injerto en dicho punto (ver Figura 7.1 y Tabla 7.2), debido a la alta viscosidad que presenta el sistema al usar el J-WEB como iniciador. Como se mencionó anteriormente, al existir una menor interacción interfacial (menor GD) se requiere de una menor conversión para que tenga lugar el fenómeno de inversión de fases. En cuanto al contenido de acrilonitrilo, es evidente que también se pierde una gran proporción y en todos los casos la pérdida es mayor al utilizar el iniciador J-WEB. Este comportamiento puede explicarse a partir de que al momento de llevar a cabo la polimerización a suspensión, la conversión es menor con el J-WEB, de modo que existe acrilonitrilo sin reaccionar que puede ser disolverse parcialmente en el medio acuoso. En cuanto a los pesos moleculares, se observa en la Tabla 7.4 que a excepción del hule medio cis, tanto para el hule azaprene como el S4 el Mw se encuentra en el mismo orden. El índice de hinchamiento mostró también resultados con una muy poca variación.

Tabla 7.4 Características de la fase dispersa y continua de los ABS sintetizados utilizando los hules medio *cis*, azaprene y S4.

Material	Gel (%)	MW _{PSAN} (g/mol)	IH	AN _{Final} (%)	X _{susp} (%)	GD _{IF} (%)	Nt* _{IF}
HMC-L 256	41.28	241000	1.78	15	22.62	93.99	0.67
HMC-J WEB	25.68	153000	1.79	7	8.22	7.46	0.12
AZA-L 256	52.84	185000	1.76	20	10.9	15.12	0.36
AZA-J WEB	46.46	193000	1.98	18	8.51	13.69	0.24
S4-L 256	31.93	339000	1.81	16	25.8	46.03	0.39
S4-J WEB	27.77	347000	2.12	12	15.5	17.96	0.11

MW_{PSAN}: peso molecular en peso de la matriz evaluado del material final; IH: índice de hinchamiento evaluado en el material final; AN_{Final}: composición de acrilonitrilo en el material final; X_{susp}: conversión a la cual se pasó a la etapa de suspensión; GD_{IF}: grado de injerto evaluado en la inversión de fases; Nt*: densidad de injerto evaluada en la inversión de fases.

Respecto al contenido de gel, se puede apreciar que el hule azaprene el cual es radial con microestructura al azar permite obtener una mayor cantidad de fase elastomérica ya que independientemente de que tanto acrilonitrilo se pueda perder, ninguno de los otros materiales presenta contenidos de gel mayores al 45%. Este valor tan grande se debe a la mayor microestructura vinilo 1,2 contenida en el hule (ver Figura 7.3) la cual favorece el injerto. Hay que recordar que el gel está constituido de PSAN injertado + hule + PSAN ocluido. Asimismo cabe recalcar que de acuerdo a los resultados mostrados de gel y grado de injerto en la inversión de fases. El hule sigue sufriendo reacciones de injerto aun después de la inversión de fases. Razón por la cual el gel es mayor en el hule azaprene a pesar de que al momento de la IF, cuenta con un menor GD que el hule medio *cis* y el S4.

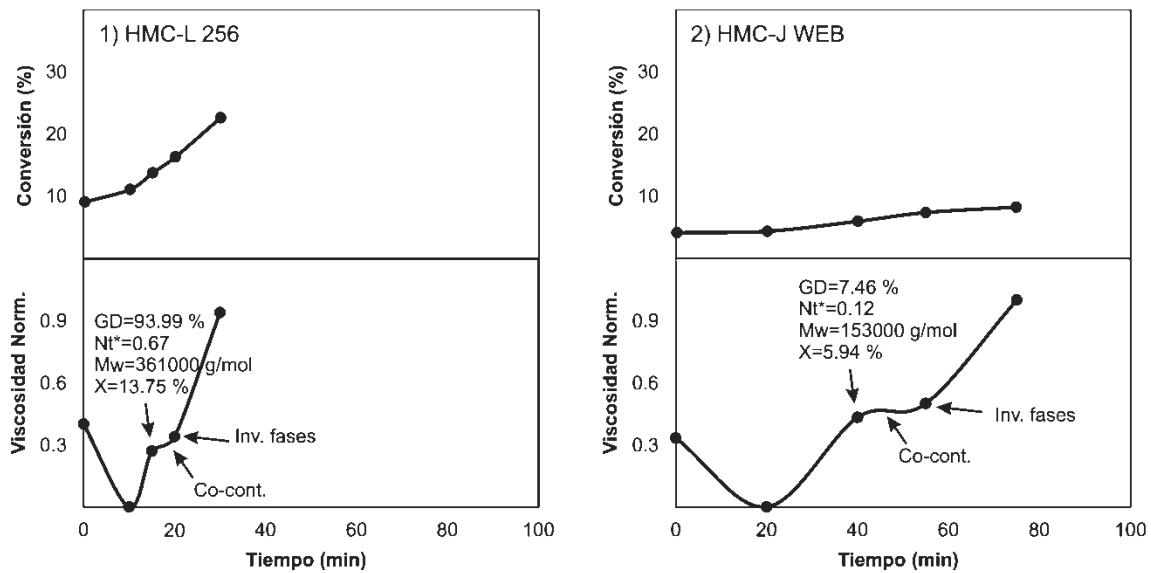


Figura 7.9. Evolución de la conversión y viscosidad en función del tiempo de polimerización utilizando el hule **medio cis**.

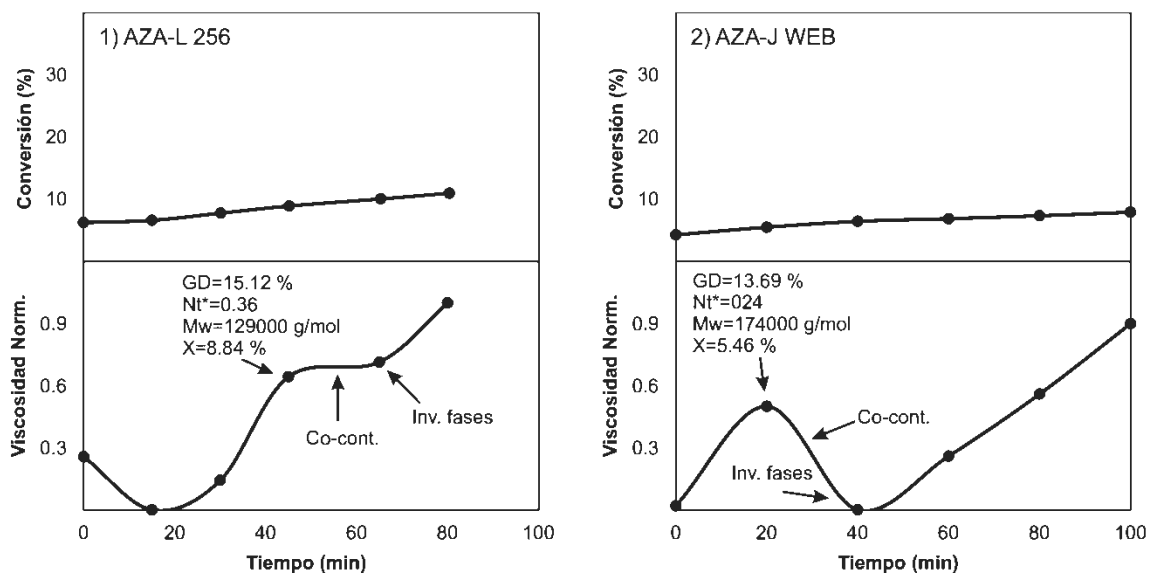


Figura 7.10. Evolución de la conversión y viscosidad en función del tiempo de polimerización utilizando el hule **azaprene**.

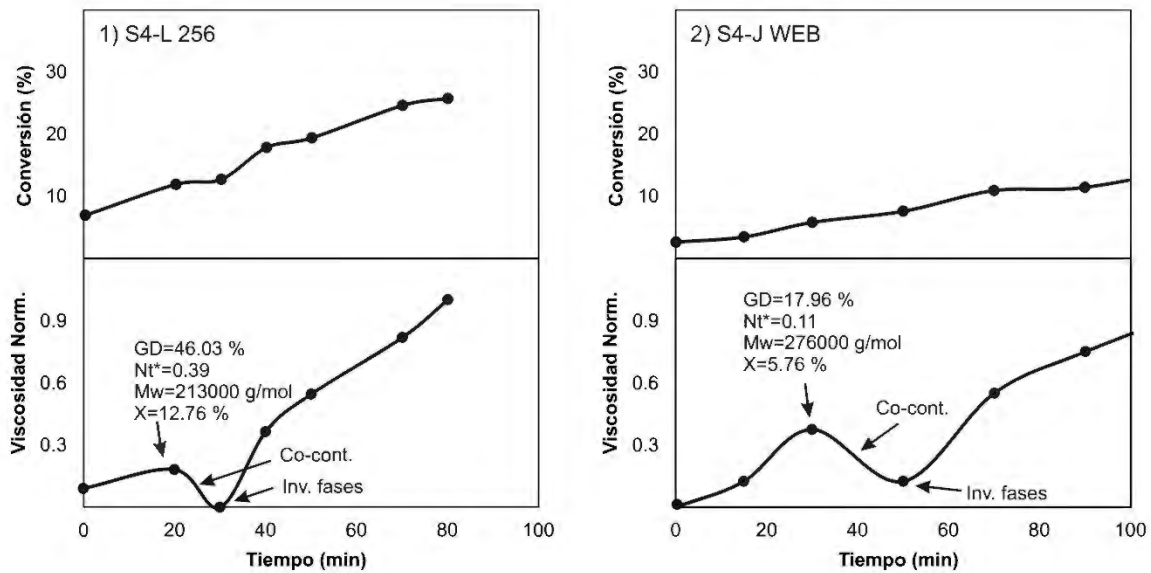


Figura 7.11. Evolución de la conversión y viscosidad en función del tiempo de polimerización utilizando el hule S4.

7.2.2 Caracterización dinámico-mecánica y morfológica

Del mismo modo a como se presentó en la sección anterior, este apartado consiste en el comportamiento dinámico-mecánico de los materiales en estado sólido. A continuación se presentan los DMA obtenidos para cada par de iniciadores.

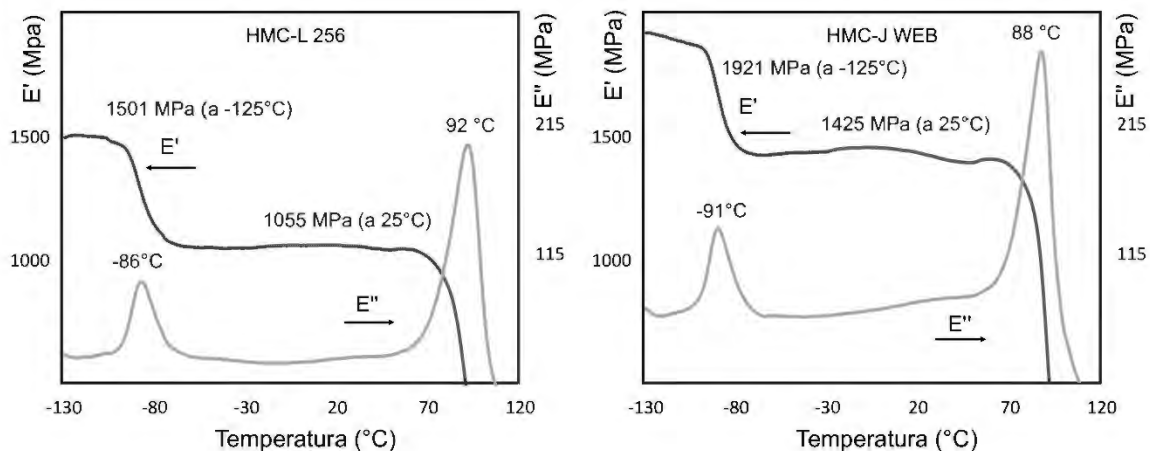


Figura 7.12 Comportamiento dinámico-mecánico de los ABS's sintetizados con el hule medio *cis* y empleando diferentes iniciadores.

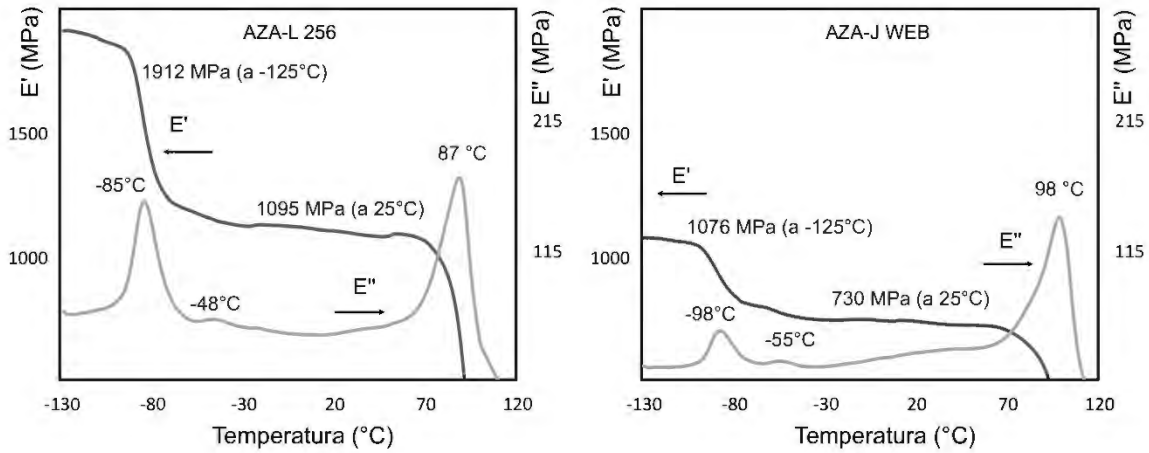


Figura 7.13 Comportamiento dinámico-mecánico de los ABS's sintetizados con el hule azaprene y empleando diferentes iniciadores.

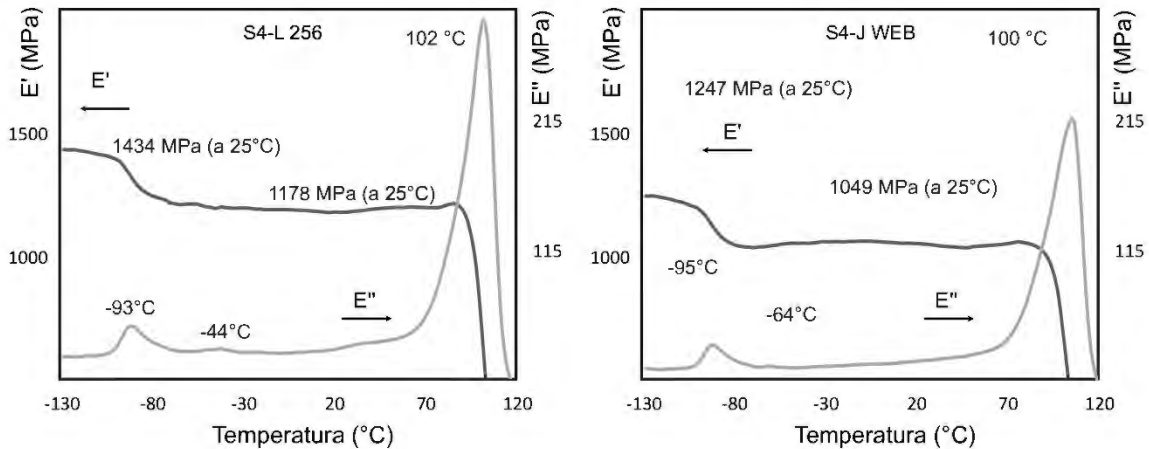


Figura 7.14 Comportamiento dinámico-mecánico de los ABS's sintetizados con el hule S4 y empleando diferentes iniciadores.

Similar a lo encontrado con el PB alto cis, podemos observar como permanece el mismo comportamiento entre los iniciadores, siendo el J-Web el que arrastra hacia temperaturas más bajas en todos los casos. Y esto ocurre de igual modo que en el hule PB alto cis, ya que como se explicó anteriormente, la estabilidad de las partículas permite al material necesitar menor energía para cambiar de transición, lo cual resulta en esta disminución de temperatura y es independiente de la micro estructura del hule empleado en la síntesis.

Ahora observaremos cómo se presentan las morfologías de los ABS obtenidos con cada iniciador, presentando el tipo de partícula en cada material y el tamaño de partícula, siempre y cuando pueda ser determinado.

Ahora bien las figuras 7.15, 7.16 y 7.17 nos muestran las micrografías obtenidas en diferentes aumentos, 5,000x, 10,000x.

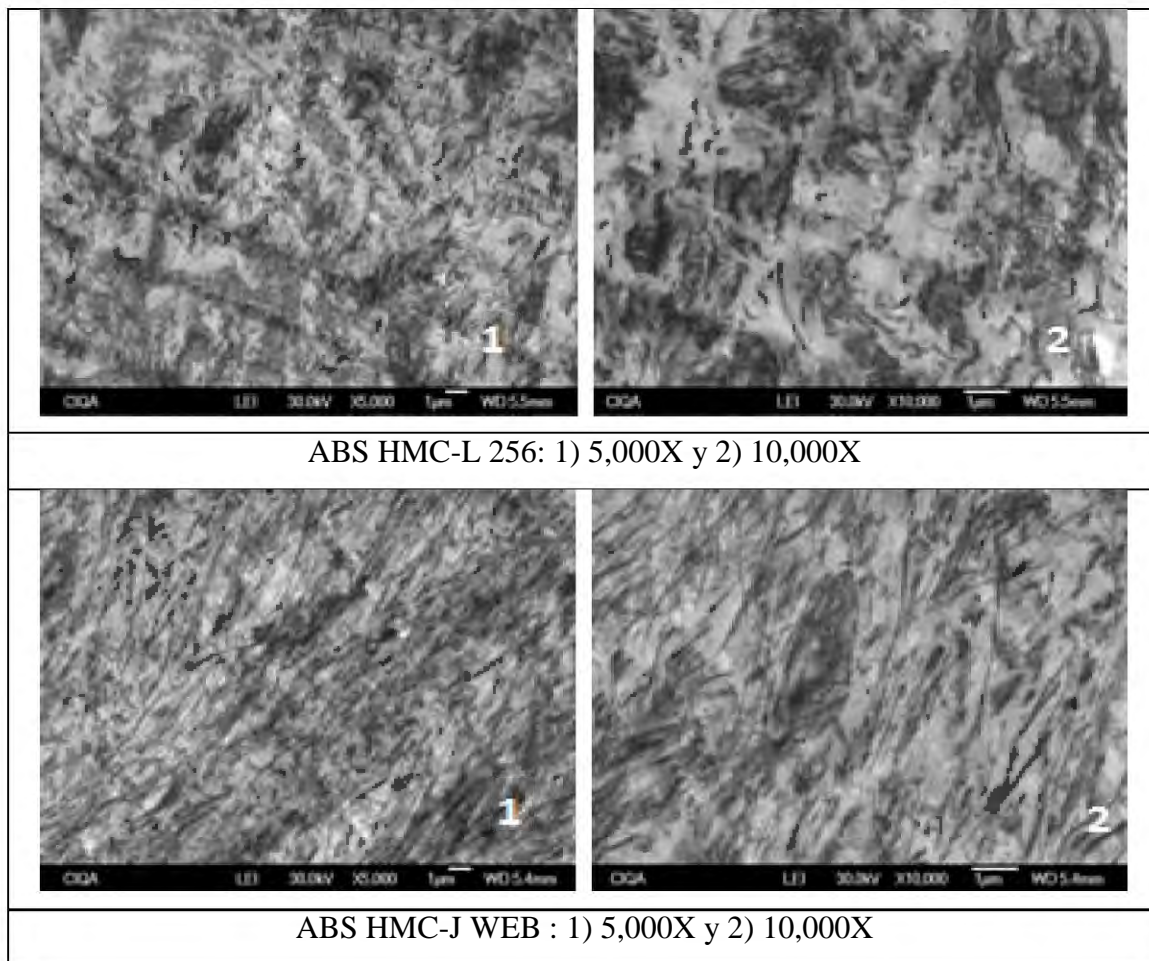


Figura 7.15 Micrografías de ABS´s usando el hule medio *cis* y diferentes iniciadores.

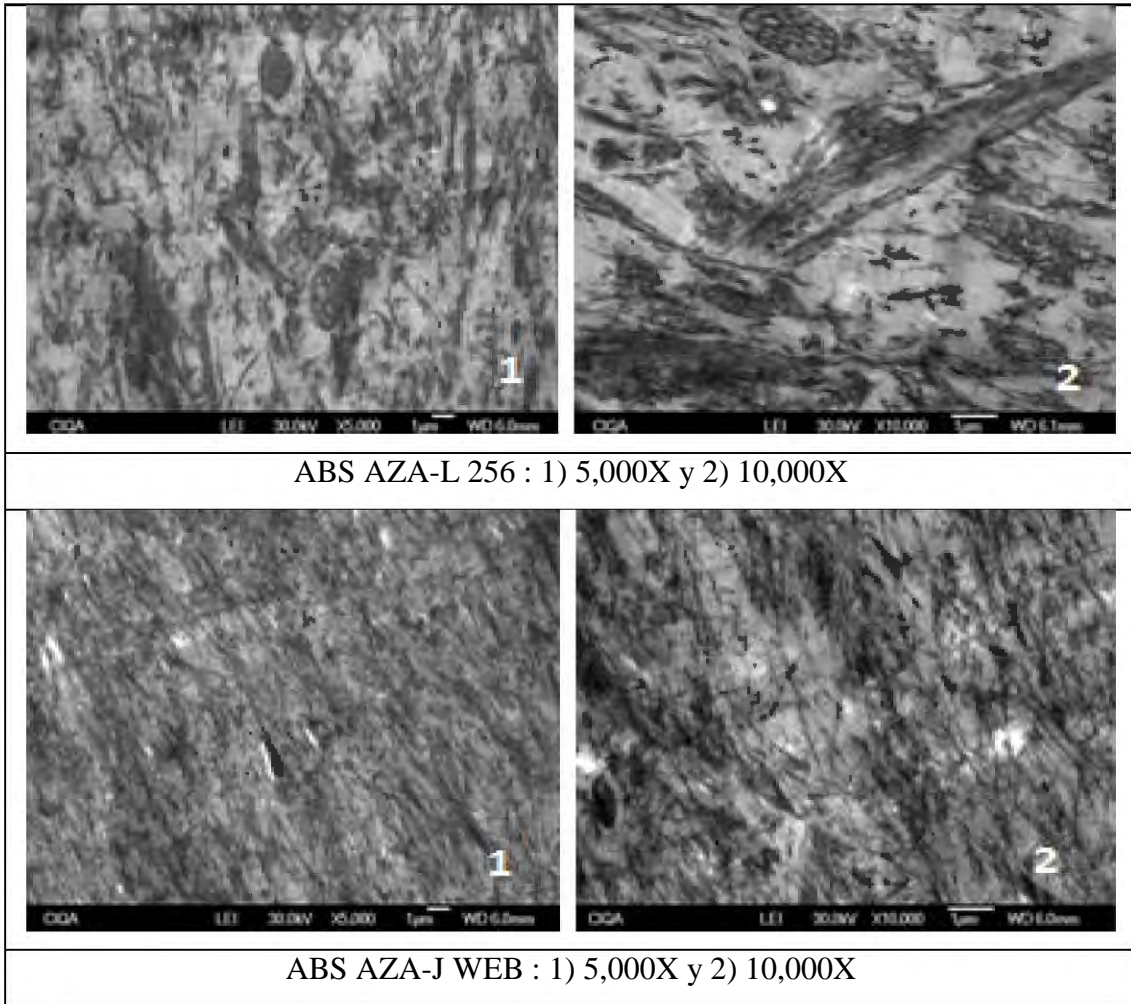


Figura 7.16 Micrografías de ABS´s usando el hule azaprene y diferentes iniciadores.

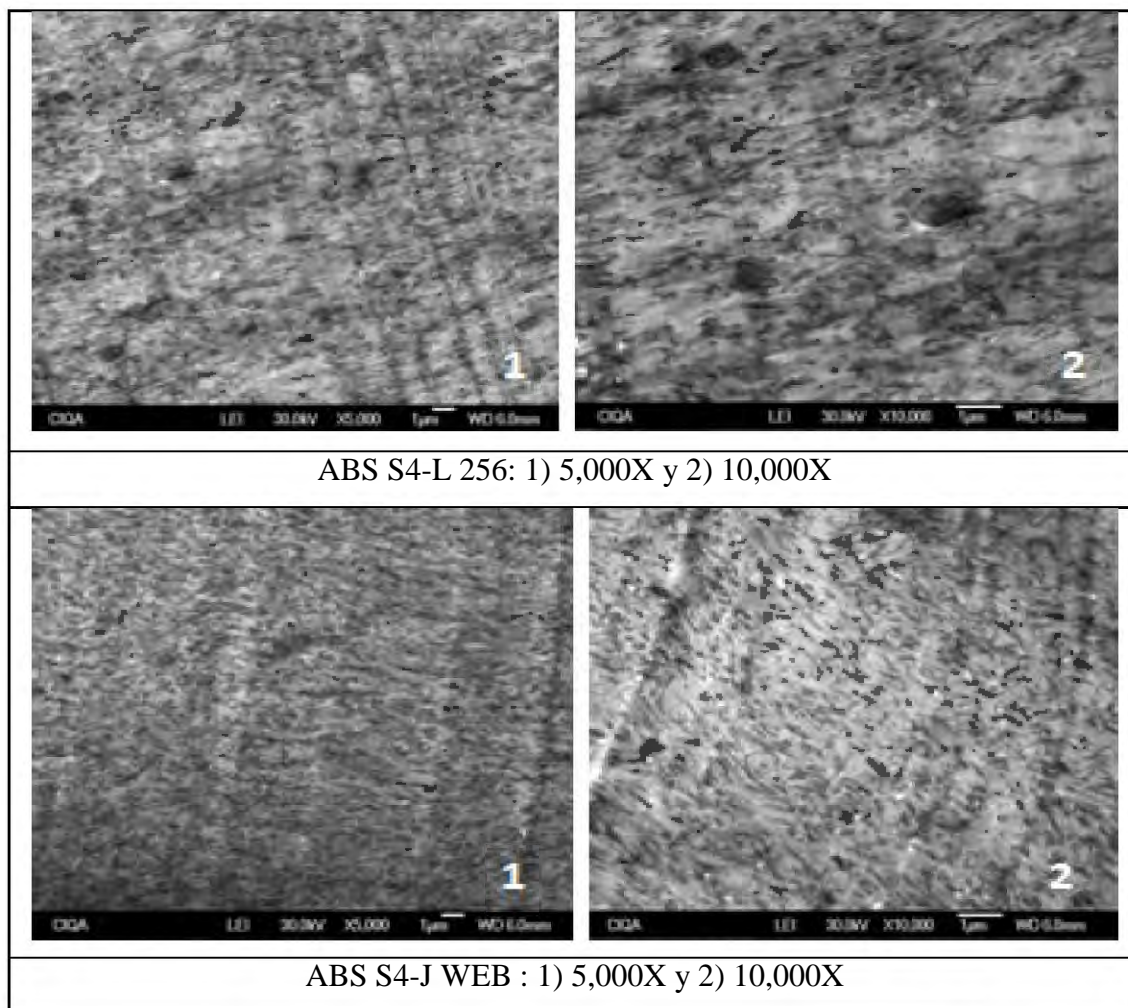


Figura 7.17 Micrografías de ABS´s usando el hule S4 y diferentes iniciadores.

Finalmente las morfologías obtenidas en todos los casos son del tipo varilla extendida y salvo en algunos casos hay ligeras apariciones de oclusiones. Evidentemente los iniciadores multifuncionales al realizar injertos que tienen derivaciones de dos y cuatro ramas con L-256 y J-WEB respectivamente, son suficientes para estabilizar altamente a los dominios hulosos dando lugar a morfologías extendidas. Es importante mencionar que solo el hule alto *cis* produjo morfologías con oclusiones múltiples, bajo las mismas condiciones de síntesis con iniciador L-256, una posible explicación a este hecho es que el M_w del hule alto *cis* es considerablemente mayor a los demás, lo cual provoca mayor viscosidad en el medio de reacción y puede ayudar a que las oclusiones que se forman puedan estabilizarse por las cadenas injertadas y que puedan tener formas más definidas. De la misma manera en que sucede con el PB alto *cis*, es el iniciador J-Web aquel que le da mayor estabilidad al

sistema, mostrando que la estabilidad resulta independiente de la microestructura presente en el tipo de hule.

7.2.3 Caracterización mecánica

La siguiente serie de figuras (7.18-7.21) contiene el comportamiento mecánico de los materiales obtenidos.

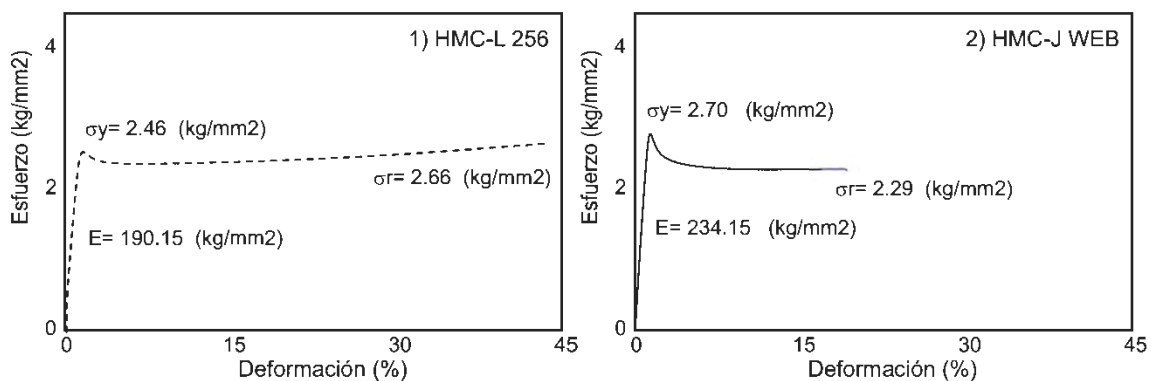


Figura 7.18 Comportamiento esfuerzo-deformación de los ABS´s sintetizados con el hule medio *cis* y empleando diferentes iniciadores.

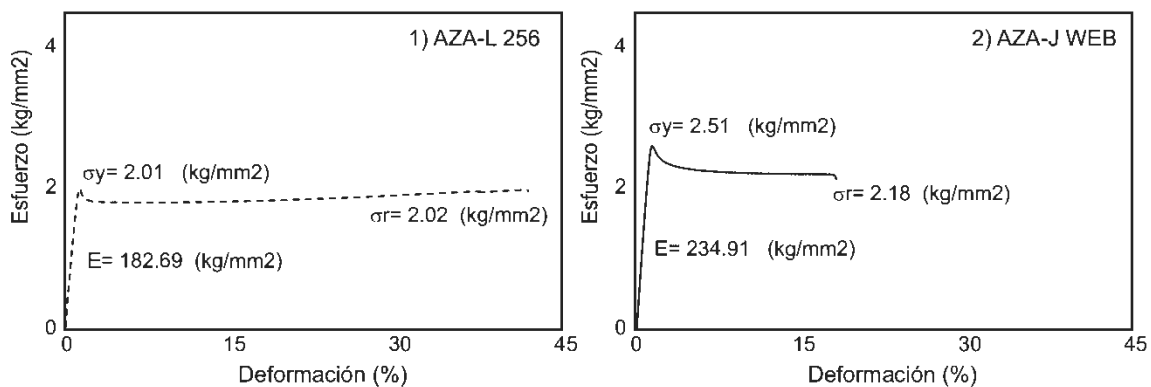


Figura 7.19 Comportamiento esfuerzo-deformación de los ABS´s sintetizados con el hule azaprene y empleando diferentes iniciadores.

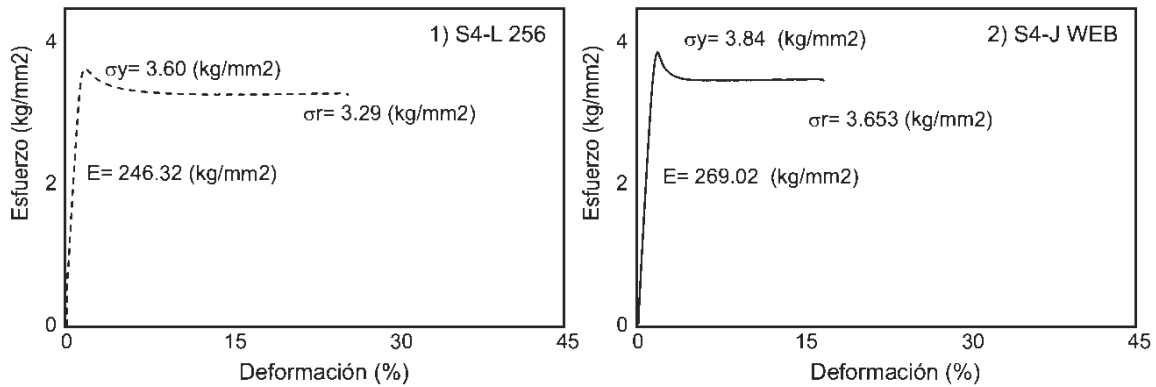


Figura 7.20 Comportamiento esfuerzo-deformación de los ABS´s sintetizados con el hule S4 y empleando diferentes iniciadores.

Como se puede apreciar, el uso del JWEB provoca menor elongación total del material, además de que requiere menor energía para formación de las microfallas en el material, en comparación al L256.

En cuestión de la elongación, es probable que al tener partículas tan injertadas no se permita el alargamiento de las mismas sin romper los injertos, por esta razón los materiales sintetizados a partir de JWEB son los que presentan menor elongación a la ruptura.

Este mismo fenómeno de elongación va de la mano con lo obtenido en resistencia al impacto, ya que encontramos que la resistencia al impacto era mayor con los materiales que presentaron mayor elongación y a su vez mayor energía para la formación de microfallas, presentando este comportamiento en todos los materiales sin importar el tipo de hule, y aunque presentan diferencias debidas al tipo de hule, el comportamiento de los iniciadores se mantiene del mismo modo para cada par de síntesis.

Ahora comparando los tipos de hule, encontramos que el hule S4 fue el que presentó resultados más pobres en resistencia al impacto y % de elongación, en comparación a los demás, esto puede deberse a que tiene bajo peso molecular y además el PS presente en su estructura pudo impedir que se dieran buenas propiedades. En cambio, los PB alto y medio cis, son los que presentaron mejores resultados, siendo el medio cis el que sobresale al usar el iniciador L256, esto quizá debido a la cantidad de estructuras 1-2 vinilo presentes en su macroestructura en comparación al PB alto cis, ya que podría permitir que se tenga libertad

de movimiento de las cadenas y pueda deformarse en mejor manera que el PB alto cis. Por último el hule Azaprene, al ser del tipo radial favorece la formación de polímeros tipo estrella y aunque tiene resultados sobresalientes en valores de resistencia al impacto, estos no son tan buenos como los PB lineales, lo cual puede ser un indicio que el uso de polímeros radiales puede dar lugar a ABS de alto impacto, pero sin tener tan buenas propiedades como PB lineal.

También la Tabla 7.5 nos presenta los resultados de propiedades mecánicas.

Tabla 7.5 Propiedades mecánicas del ABS's obtenidos en base a los iniciadores J-Web y L 256.

Reacción	Tensión a la cedencia (Kg/mm ²)	Módulo (Kg/mm ²)	Resistencia al Impacto (J/m)	% Elongación promedio
HAC-L 256	2.66	218	406	43
HAC-J WEB	2.94	255	237	32
HMC-L 256	1.94	190	452	43
HMC-J WEB	2.82	234	270	21
AZA-L 256	1.97	185	335	43
AZA-J WEB	2.70	234	273	20
S4-L 256	3.40	246	73	26
S4-J WEB	3.59	269	47	17

8 CONCLUSIONES

Para finalizar este trabajo se concluye lo siguiente:

- El uso de iniciadores multifuncionales proporciona mayor estabilidad estructural en las partículas elastoméricas situadas en una matriz de PSAN, lo cual conduce a que se produzcan cambios hacia temperaturas bajas en las transiciones vítreas de los ABS obtenidos.
- La microestructura del hule influye relevantemente sobre la morfología final . Por ejemplo el hule alto cis propicia estructuras salames mientras que todos los demás dan lugar a estructuras tipo varilla extendida, utilizando el mismo iniciador. Asimismo cuando la macroestructura es mayor en su magnitud en términos de peso molecular, incrementa el tamaño de partícula. Y esto obedece al hecho de que el peso molecular del alto cis es mucho mayor.
- Dependiendo del iniciador y tipo de morfología que se desarrolla los valores de resistencia al impacto son mayores al utilizar multifuncionales
- Se logró obtener ABS de alto impacto con el iniciador L 256 y los hules PB alto cis, PB medio cis y PB de estructura aleatoria.
- El uso de copolímeros St-PB 10:90 en estas condiciones no mejora la propiedad de impacto.

TRABAJO A FUTURO

Algo que sería importante seguir estudiando sería el comportamiento reológico de los materiales a manera de poder observar de manera más a fondo el comportamiento del injerto presente en cada material, y es el efecto que estos pueden llegar a causar en la procesabilidad de los materiales y en sus propiedades de flujo. Además de evaluar cómo podrían conjugarse las diferentes propiedades como el contenido en gel, el grado de injerto y peso molecular para poder aumentar esta propiedad y no depender solamente del tipo de partícula.

REFERENCIAS

Acuña P. *Disertación de tesis de Maestría, CIQA (2004)*.

Adams M. E. et al. Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers, *Rapra Review Reports*, **V 6, No 10 (1993)**.

Amos J. L., NcCurdy J. L., and McIntire O.R., *US Patent 2,694,692 (1954)*

Amos J. L., *Polymer Engineering and Science*, **14, 1 (1974)**

Barner, L., Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., Stenzel, M. H. Complex molecular architecture polymers via RAFT. *Australian Journal of Chemistry*, 57 (1), 19-24 **(2004)**.

Bovey F. A. Emulsion Polymerization, *Interscience*, New York **(1955)**.

Bredeweg C., Midland Michigan; *U.S. Patent 4,239,863 (1980)*.

Bywater, S. Preparation and Properties of Star-branched Polymers. *Advances in Polymer Science*, 30 (2), 89-116 **(1979)**.

Cavin, L., Rouge, A., Meyer, T., Renken, A. Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2 ethyl hexanoyl peroxy)hexane. *Polymer*, 41, 3925-3935 **(2000)**.

Cerna, J. R., Morales, G., Eyler, G. N., Canizo, A. I. Bulk Polymerization of Styrene Catalyzed by Bi- and Trifunctional Cyclic Initiators. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1-11 **(2002)**.

Charleux, B., Faust, R. Synthesis of Branched polymers by Cationic Polymerization. *Advances in Polymer Science*, 142, 1-69 **(1999)**.

Chemsystems, *PERP program, Report Abstract, PERP06/07S8 (2008)*.

Chen, C. C. *Polym Eng Sci*, 40, 441 **(2000)**.

Cheng, C.; Hiltner, A.; Baer, E.; Soskey, P. R.; Mylonakis, S. G. *J Mater Sci*, 30, 587 (1995).

Choi J. H., Anh K. H. and Kim S. Y., *Polymer*, **41**, 5230 (2000)

Choi, K. Y., Lei, G. D. Modeling of free radical polymerization of styrene by bifunctional initiators. *AIChE Journal*, 33 (12), 2067-2076 (1987).

Choi, K. Y., Liang, W. R., Lei, G. D. Kinetic bulk styrene polymerization catalyzed by symmetrical bifunctional initiators. *Journal of Applied Polymer Science*, 35, 1547-1562 (1988).

Dhib, R., Gao, J., Penlidis, A. Simulation of free radical bulk/solution homopolymerization using mono- and bi-functional initiators. *Polymer Reaction Engineering Journal*, 8, 299-464 (2000).

Díaz de León R. and Morales G., *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 10, 1827-1838 (2007).

Díaz de León, R.; Morales, G.; Acuña, P.; Soriano, F. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, 50, 373.

Díaz R., Morales G., Acuña P. y Soriano F.; Phenomenon of phase inversion in high impact polystyrene: physic-chemical, rheological and morphological study of chain transfer agent and using different tapered block copolymers as the precursor rubber, *Polymer Engineering and science*, (2009).

Dobry A. *Journal of Polymer Science* **2**, página 90 (1947).

Dolan F., Taylor D. and Blackie P.A., *Polymat Toughening of Plastics III. Conference Proceeding*, London, 19th-22nd, Sept. Institute of Materials, Sept., 593 (1994)

Elizarrarás, G. Morales, R. Díaz de León, C. Luciani, D. *Estenoz, Macromol. Theory Simul.* **17**, 180-197 (2008).

Estenoz, D. A., Leal, G. P., Lopez, Y. R., Oliva, H. M., Meira, G. R. Bulk Polymerization of Styrene in the Presence of Polybutadiene. The Use of Bifunctional Initiators. *Journal of Applied Polymer Science*, **62**, 917-939 (1996).

Fisher M. and Hellmann G. P. ,*Macromolecules*, **29**, 2498 (1996).

Freeguard G. F. and Karmarkar M., *Journal of Applied Polymer Science*, **15**, 1657 (1971)

Gasperowicz A. and Laskawski W., *Journal of Polymer Science Polym. Chem.*,**14**, 2875 (1976).

Geon-Soo K., Chang-Hong L., Byung-Tae Y. y Joo-Byung C.; *U.S. Patent 6,753,382* (2004).

González, I. M., Meira, G. R., Oliva, H. M. Synthesis of polystyrene with mixtures of mono- and bifunctional initiators. *Journal of Applied Polymer Science*, **59**, 1015-1026 (1996).

Haaf F., Breuer H., Achte A., Schmitt B.J. and Stabenow J., *Journal of Scientific and Industrial Research*, **40**, 659-679 (1981).

Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Pispas, S., Iatrou, H. Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization. *Chemical Reviews*, **101**, 3747-3792 (2001).

Hawker, C. J., Bosman, A. W., Harth, E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization. *Australian Journal of Chemistry*, **57**, 19-24 (2004).

Herbert E., Vera B., Eckhard W.; *U.S. Patent 6,767,962* (2004).

Henton D. Midland Michigan; *U.S. Patent 4,713,420* (1987).

Holzinger, D., Kickelbick, G. Modified cubic spherosilicates as macroinitiators for the synthesis of inorganic-organic starlike polymers. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **40** (21), 3858-3872 (2002).

Huang L., Wan Z., Li Y., Zhou J., Jiang X., Wang S., Li C., Liu Y.; *U.S. Patent 2005/0239962 (2005)*.

Huang L., Wan Z., Li Y., Zhou J., Jiang X., Wang S., Li C., Liu Y.; *U.S. Patent 2009/0076205 A1 (2009)*.

Hyun K. Effect of graft ratio on the dynamic Moduli of ABS copolymer, *Polymer Engineering and Science, vol 42, 3 (2002)*.

Ivanchev, S. S. New Views on Initiation and Radical Polymerization in Homogeneous and Heterogeneous Systems. *Polymer Science USSR, 20 (9), 2157-2181 (1979)*.

Jae-Burn S., Sang-Seop K., Chang-hun H.; *U.S. Patent 7,132,474 B2 (2006)*.

Jin Y., Hong K., Park H., Lee B. *U.S. Patent 2009/0156719 A1 (2009)*.

Kasehagen, L., Wicher, J., Brennan, J., Debaud, F., Suehisa, T. A New Multifunctional Peroxide Initiator for High Molecular Weight, High Productivity, and Long-Chain Branching. *ANTEC - Soc. Plast. Eng., 60 (2), 1837-1841 (2002)*.

Kamath, V. R. New initiators for PS offer big efficiencies. *Modern Plastics, 58 (9), 106-110 (1981)*.

Kim, K. J., Choi, K. Y. Modeling of free radical polymerization of styrene catalyzed by unsymmetrical bifunctional initiators. *Chemical Engineering Science, 44 (2), 297-312 (1989)*.

Kim, K. J., Liang, W. R., Choi, K. Y. Bulk free radical polymerization of styrene with unsymmetrical bifunctional initiators. *Industrial and Engineering Chemistry Research, 28, 131-138 (1989)*.

Krupiniski, Steven M. (Nova Chemicals Inc.). Tetrafunctional initiator. *US Patent 6,166,099, (2000)*.

Kwon, T. S., Takagi, K., Kunisada, H., Yuki, Y. Synthesis of star polystyrene by radical polymerization with 1,2,4,5-tetrakis(p-tert-butylphenyl-selenomethyl)benzene as a novel photoiniferter. *European Polymer Journal*, 39, 1437-1441 (2003).

Luciani, C.; Estenoz, D.; Díaz de León, R.; Morales, G.; Meira, G. *Congreso CONAMET/SAM* (2004).

Maul, J. *Polystyrene and Styrene Copolymers. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6th Ed.; Wiley – VCH, (2002).*

Matyjaszewski, K.; Davis T. P. *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons Inc. (2002).

Matyjaszewski, K. The Synthesis of Functional Star Copolymers as an Illustration of the Importance of Controlling Polymer Structures in the Design of New Materials. *Polymer Int.*, 52, 1559-1565 (2003).

Meira G., Luciani C. and Estenoz D., *Macromol. React. Eng.*, 1, 25 (2007).

Menceloglu, Y. Z., Baysal, B. M. Synthesis and characterization of multifunctional initiators for preparation of four-branched polymers. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 200, 37-47 (1992).

Moad, G.; Solomon D. H., *The Chemistry of Radical Polimerization*, Elsevier (2006).

Molau G. E. *Journal of Polymer Science A-1*, 2página1595 (1966).

Okamoto, Y.; Miyagi, H.; Kakugo, M.; Takahashi, K., *Macromolecules*, 24, 5639 (1991).

Park J. Y. and Park O. O., *Advances in Polymer Technology*, 15, 145 (1996).

Prisyazhnyuk, A. I., Ivanchev, S. S. Diperoxides with differing thermal stabilities of the peroxide group as initators of radical polymerization and block copolymerization. *Polymer Science USSR*, 12 (2), 514-524 (1970).

Ratnagiri R. Scott C. E., *Phase inversion during compounding – the effect of viscosity variation with temperature*, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA (1999).

Roovers, J. Dilute Solution Properties of Regular Star Polymers. *Plastics Engineering*, 53, 285-341 (1999).

Sardelis K. Michles H.J. and Allen G., *Polymer*, **28**, 244 (1987).

Sepe, M. P., *Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering*, Plastics Design Library (1998).

Seymour, R. B.; Carraher, C. E., *Introducción a la química de los polímeros*, Ed. Reverté S. A. (2002).

Shah, V., *Handbook of plastics testing and failure analysis*, Wiley-Interscience (2007).

Sheirs J. Modern Styrenic Polymers, *Polystyrene and Styrene Copolymers*, Wiley, New York (2003).

Shripathy V., Vern L., Dane F., Colborn R., Matthew L., Townsend D.; U.S. Patent **2004/0059079 A1** (2004).

Silberberg A, *Nature (London)*, **170**, página 450 (1952).

Silberberg A, *Journal of Polymer Science*, **13**, página 450 (1954).

Simionescu, C. I., Comanita, E., Pastravanu, M., Dumitriu, S. Progress in the field of di- and poly-functional free-radical polymerization initiator. *Progress in Polymer Science*, 12, 1-109 (1986).

Soto D., Alaña J. and Oliva H., *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*, **29**, **2**, 144 (2007).

Villalobos, M. A., Hamielec, A. E., Wood, P. E. Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators. *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 629-641 (1991).

Yoon, W. J., Choi, K. Y. Free radical polymerization of styrene with a binary mixture of symmetrical bifunctional initiators. *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 1353-1367 (1992).

Yoon, W. J., Choi, K. Y. *Polymerization of styrene in a continuous filled tubular reactor. Polymer Engineering and Science*, 36 (1), 65-77 (1996).

Yuji A. Dynamic viscoelastic properties of ABS polymers in the molten state. Effect of the grafting degree, *Macromolecules*, 20, 2208-2213 (1987).

Zhisheng Y. Effect of Rubber Types on Synthesis, Morphology and Properties of ABS resins, *Polymer Engineering and Science*, vol 42, 3 (2009).

ANEXO 1. Validación del método de síntesis

El método a emplear para la validación estadística del método fue la implementación de la desviación estándar y los límites de confianza al 95%.

Se optó por repetir una reacción para comparar la magnitud en el valor de la resistencia al impacto que cada material tiene, de modo que fuera la variable a utilizar como punto de referencia para determinar la reproducibilidad.

Ambas síntesis fueron realizadas en igualdad de condiciones y los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla A1. Resultados obtenidos de resistencia al impacto.

Muestra	Resistencia al Impacto (J/m)
HMC-L256-1	452
HMC-L256-2	473

Teniendo un promedio de 462.5 y una desviación estándar de 14.85.

Para tomar en cuenta la variación entre los resultados se utilizó la siguiente ecuación:

$$CV = 100 \frac{s}{x} \quad \text{Ecuación A1}$$

Donde:

CV = Coeficiente de variación.

S = desviación estándar

X = Promedio.

Y se obtuvo un resultado de CV = 3.25 %. Este resultado nos permite decir que se tiene buena reproducibilidad al ser un error muy bajo el que persiste entre los resultados.

ANEXO 2. ESPECTROS DE RMN OBTENIDOS DE CADA MATERIAL.

Las siguientes figuras nos muestran los espectros de resonancia obtenidos para cada muestra.

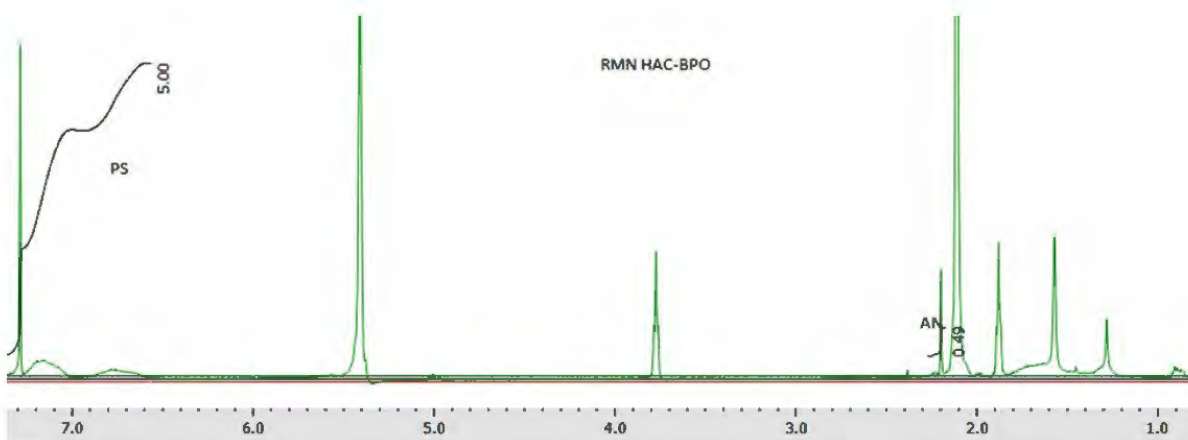


Figura A1. RMN de ABS obtenido con hule alto cis y el iniciador BPO.

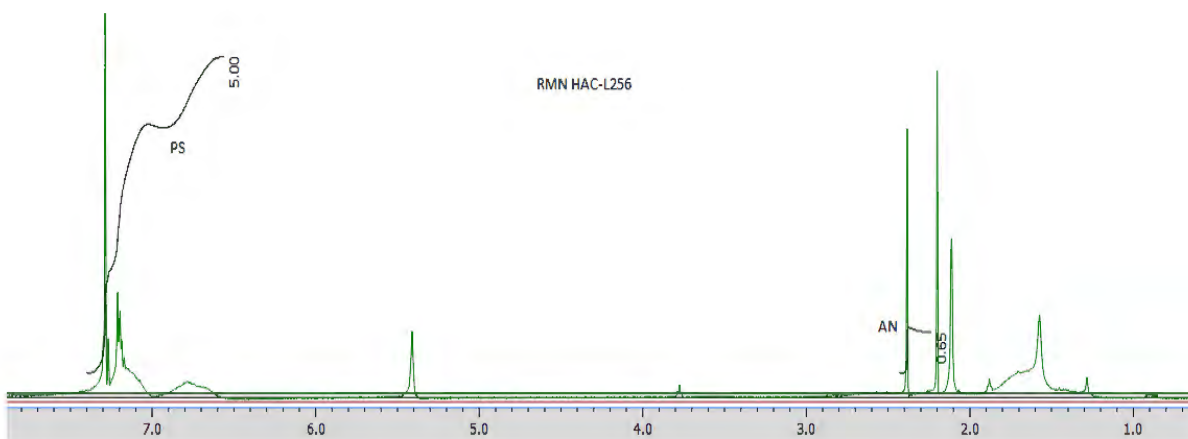


Figura A2. RMN de ABS obtenido con hule alto cis y el iniciador L-256.

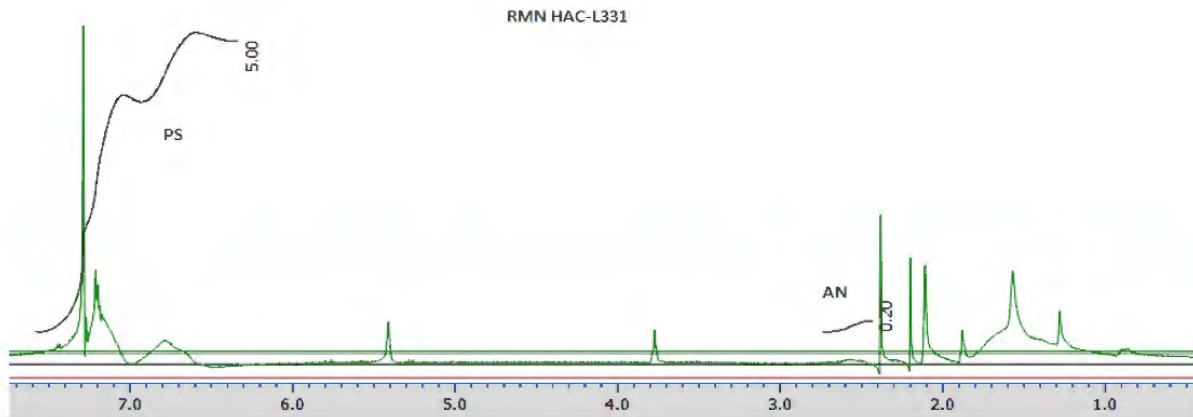


Figura A3. RMN de ABS obtenido con hule alto cis y el iniciador L-331.

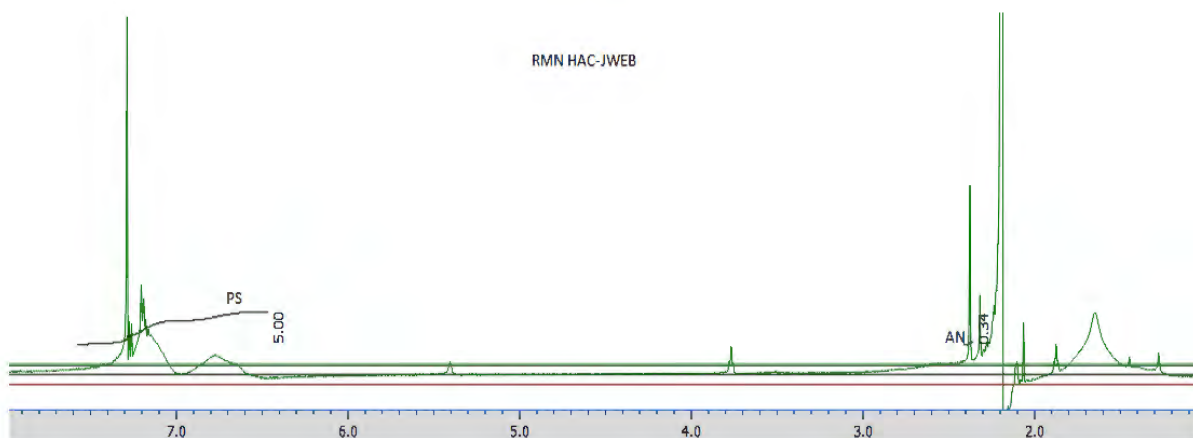


Figura A4. RMN de ABS obtenido con hule alto cis y el iniciador J-Web.

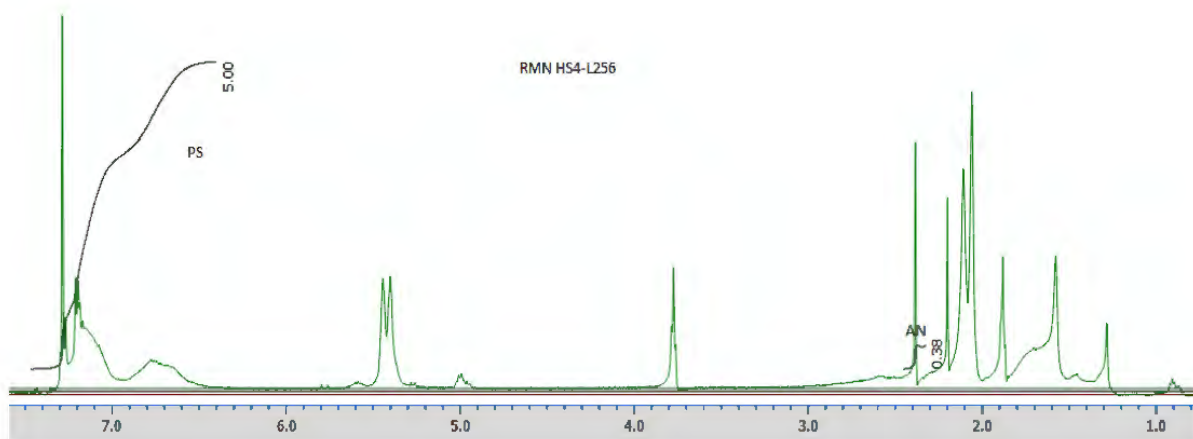


Figura A5. RMN de ABS obtenido con hule copolímero S4 y el iniciador L-256.

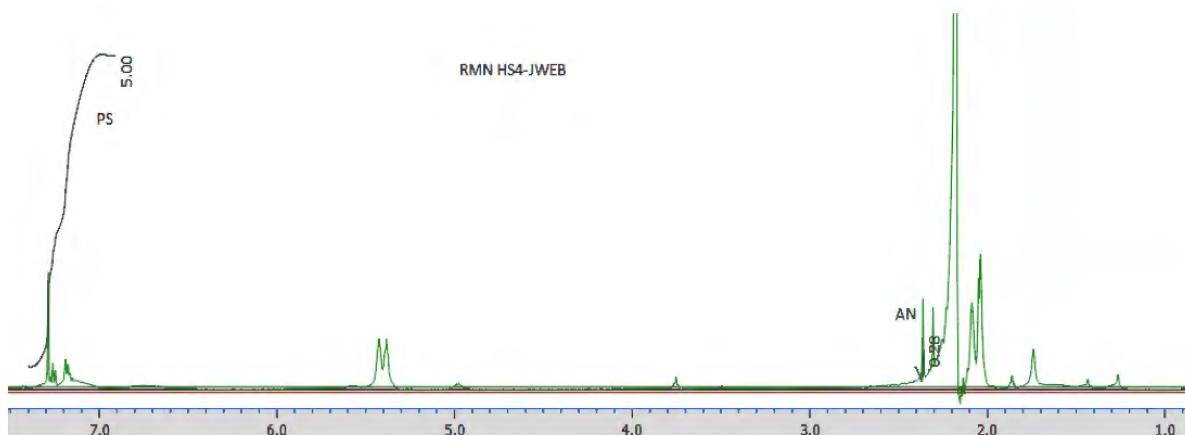


Figura A6. RMN de ABS obtenido con hule copolímero S4 y el iniciador J-Web

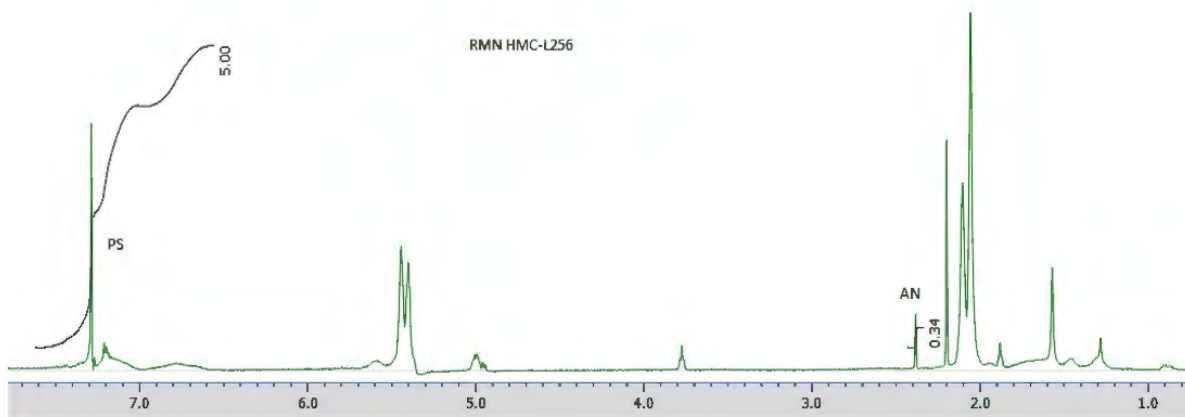


Figura A7. RMN de ABS obtenido con hule medio cis y el iniciador L-256.

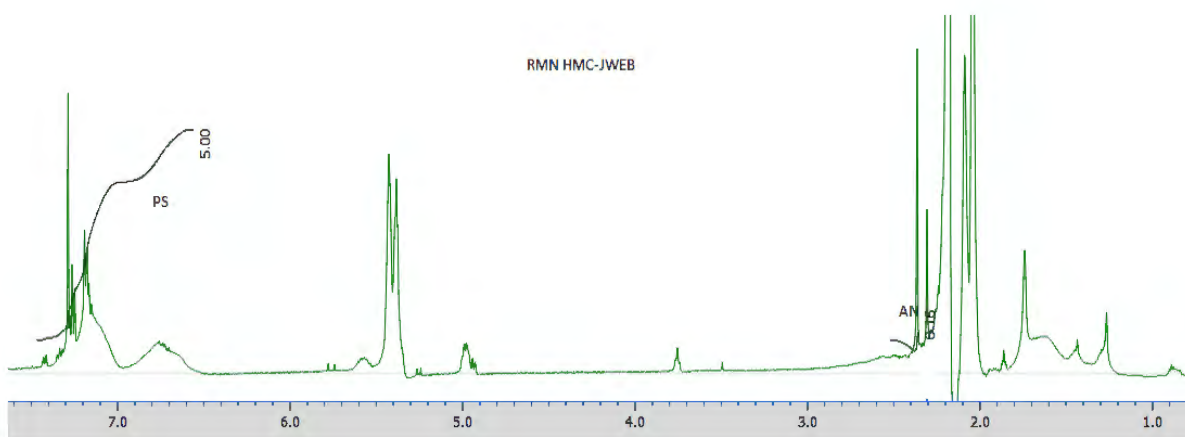


Figura A8. RMN de ABS obtenido con hule medio cis y el iniciador J-Web.

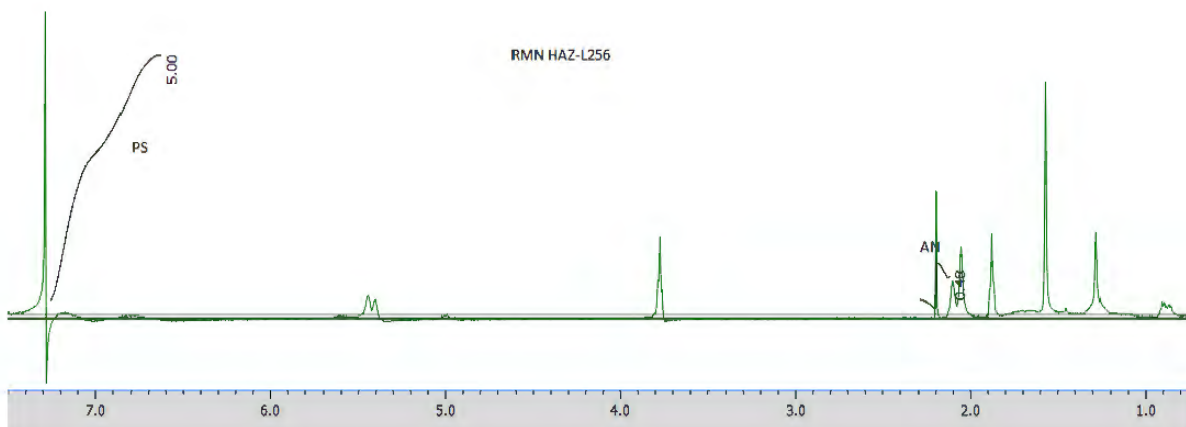


Figura A9. RMN de ABS obtenido con hule azaprene y el iniciador L-256.

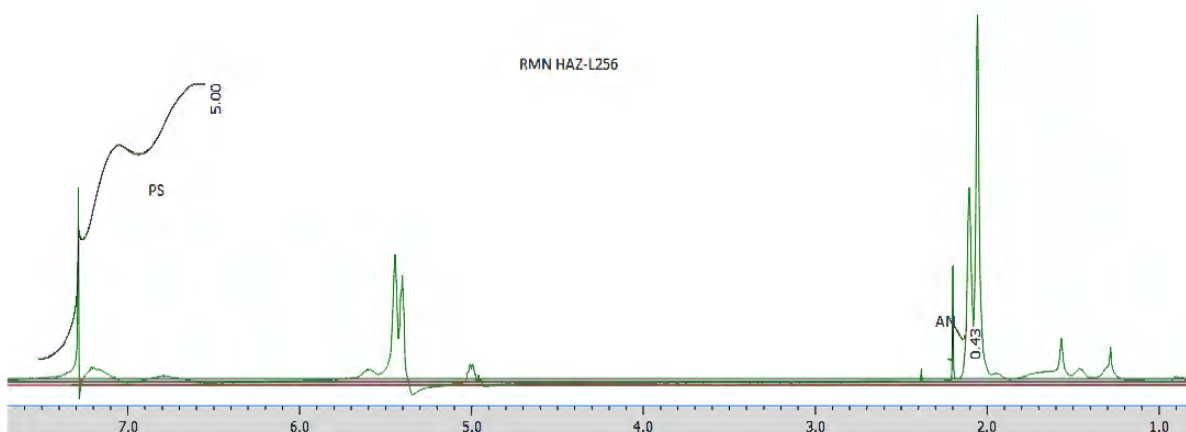


Figura A10. RMN de ABS obtenido con hule azaprene y el iniciador J-Web.

La siguiente Figura nos muestra una gráfica de la composición en función de la conversión a la cual se terminó la etapa masa.

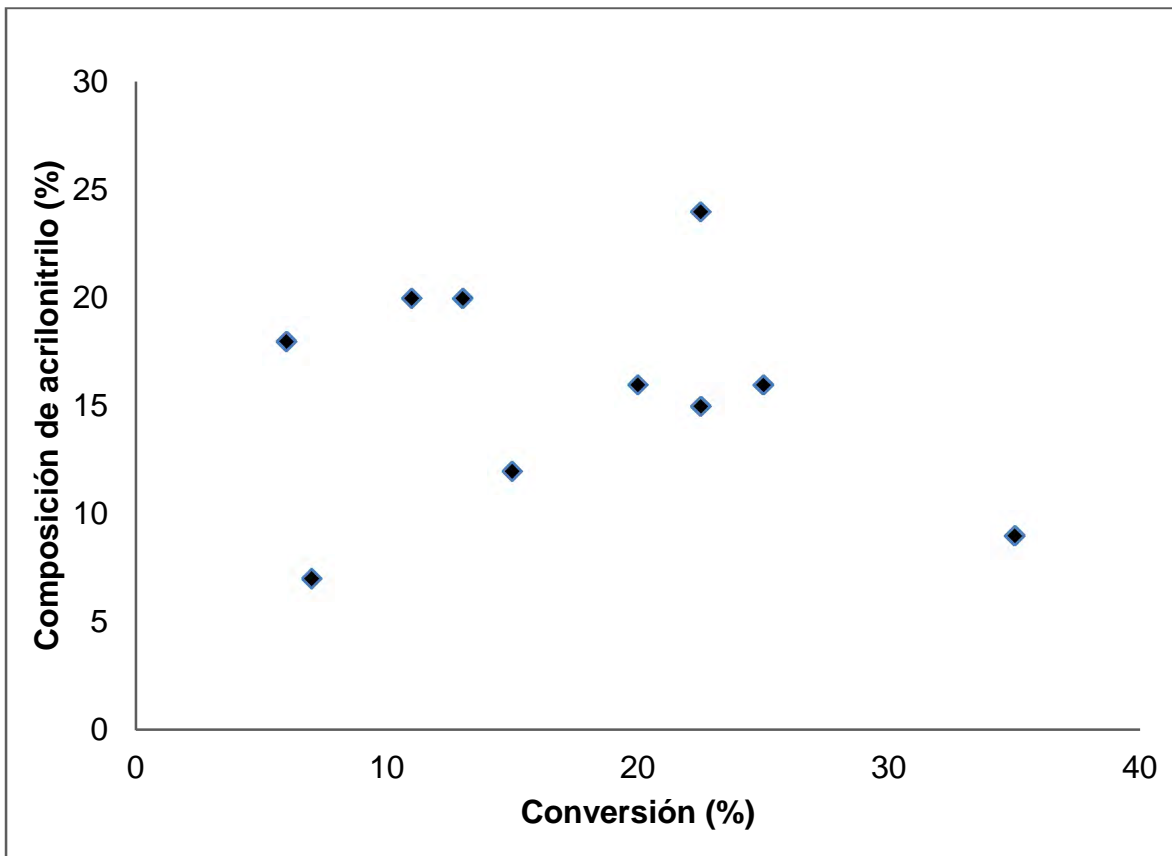


Figura A11. Composición del AN en el SAN libre en función a la conversión.

ANEXO 3. MECANISMOS PROPUESTOS EN LOS INJERTOS AL PB.

El mecanismo conocido de injerto es el que se presenta en la Figura A11

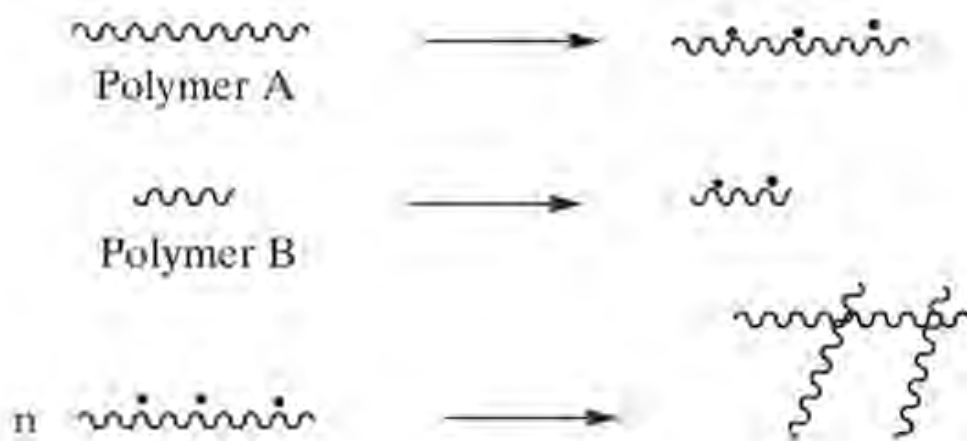


Figura A11. Mecanismo de injerto (Polymer Grafting and Crosslinking, Amit Bhattacharya, Wiley Publications, 2009)

En el caso del PB, se ha reportado (Gupta y Gasperowitz) que el iniciador abstrae un protón alfa al doble enlace en la cadena de PB y de ahí empieza el crecimiento de la cadena injertada, (cabe destacar que esto es con iniciadores monofuncionales), sin embargo, no existen reportes de cómo sucede el mecanismo de injerto con iniciadores multifuncionales. Por lo cual en este anexo se muestran las propuestas del mecanismo de injerto que sucede en estos materiales.

La Figura A12 nos muestra la propuesta del posible mecanismo que podría suceder dentro del material.

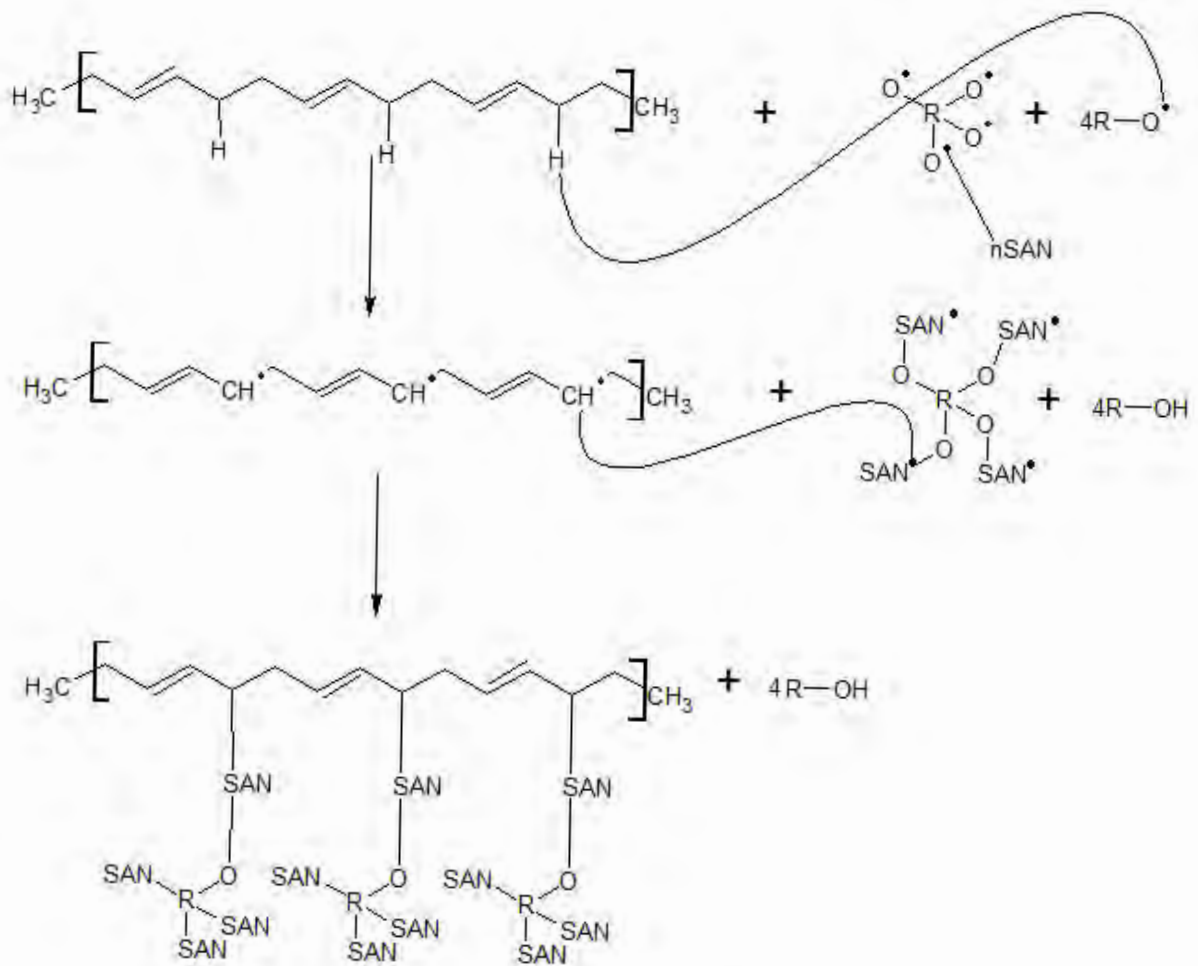


Figura A12 Mecanismos propuestos para el ABS.

El iniciador empieza el crecimiento de las cadenas de SAN en el medio, a su vez que también provoca una extracción del protón α al doble enlace en la cadena de PB. De ahí se provoca otro radical en la cadena y por esa parte comienza el crecimiento de otra cadena de SAN, o también la unión de una cadena ya formada unida al iniciador tetrafuncional. Para terminar la reacción son los restos monofuncionales del iniciador y la presencia del agente de transferencia los que provocan el final de cada cadena y por lo tanto el fin de la reacción.