



Tesis

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

PRESENTA:

Ing. José Luis Zapata González

**Síntesis mediante un proceso productivo tipo
masa-masa y caracterización de poli(acrilonitrilo butadieno
estireno) empleando hules con diferente arquitectura
macromolecular**

Asesor:

Dr. Ramón Enrique Díaz de León
Ingeniería de Procesos de Polimerización

Co-Asesor:

Dr. Florentino Soriano Corral
Procesos de transformación

Saltillo, Coahuila, México, 1 de Diciembre del 2017

Saltillo, Coahuila a 31 de enero de 2018

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **JOSÉ LUIS GONZÁLEZ ZAPATA** titulado Síntesis mediante un proceso productivo tipo masa-masa y caracterización de poli(acrilonitrilo butadieno estireno) empleando hules con diferente arquitectura macromolecular el cual fue presentado el día 1 de Diciembre de 2017, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES



Dr. Enrique Saldívar Guerra
Presidente



Dr. Héctor Ricardo López González
Secretario



M.C. Pablo Acuña Vázquez
Vocal



Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez



Dr. Florentino Soriano Corral

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: JOSÉ LUIS GONZÁLEZ ZAPATA FIRMA

Jose Luis Gonzalez Zapata

TITULO: Síntesis mediante un proceso productivo tipo masa-masa y caracterización de poli(acrilonitrilo butadieno estireno) empleando hules con diferente arquitectura macromolecular.

ASESORES: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez FIRMA



Dr. Florentino Soriano Corral

FIRMA



El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 1 de Diciembre de 2017



Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Síntesis mediante un proceso productivo tipo masa-masa y caracterización de poli(acrilonitrilo butadieno estireno) empleando hules con diferente arquitectura macromolecular

Presentada por:

JOSÉ LUIS GONZÁLEZ ZAPATA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Dr. Florentino Soriano Corral

SINODALES



Dr. Enrique Saldivar Guerra
Presidente



Dr. Héctor Ricardo López González
Secretario



M.C. Pablo Acuña Vázquez
Vocal

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2017



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Síntesis mediante un proceso productivo tipo masa-masa y caracterización de
poli(acrilonitrilo butadieno estireno) empleando hules con
diferente arquitectura macromolecular**

Presentada por:

JOSÉ LUIS GONZÁLEZ ZAPATA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Dr. Florentino Soriano Corral

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 1 de Diciembre de 2017

*Jose Luis Gonzalez
Zapata*

JOSÉ LUIS GONZÁLEZ ZAPATA

Nombre y Firma

Resumen

En este trabajo de investigación, se estudió el efecto de distintos hules con diferencias macroestructurales y microestructurales, así como mezclas de estos con un copolímero SBR con composición 40/60: poliestireno/polibutadieno en la síntesis de poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) (ABS) mediante un proceso masa-masa, para ver el impacto sobre la inversión de fases y en el desempeño del material final. Concretamente, la síntesis del ABS se llevó a cabo a través de un proceso masa-masa emulando tres reactores tipo torre, utilizando un iniciador bifuncional comercial denominado 1,1-Di (t-butilperoxi) - ciclohexano (Luperox-331) y ter-dodecil mercaptano como agente de transferencia de cadena. Cuando el producto de reacción alcanzó una conversión de monómero superior al 90%, el material fue transferido a un sistema de devolatilización, en el cual se procedió a eliminar los componentes volátiles.

Una vez obtenidos los diferentes ABS's, éstos fueron inyectados por moldeo por inyección a las cuales se le aplicaron diferentes técnicas de caracterización para determinar la distribución de pesos moleculares de la matriz, pruebas de gel y pruebas mecánicas. Como análisis complementario, se realizaron pruebas termogravimétricas para cuantificación de volátiles en producto final. Del análisis de resultados, se pudo inferir que el empleo tanto del copolímero SBR con composición 40/60 así como los polibutadienos con diferente arquitectura molecular (radial medio *cis*, lineal medio *cis*, lineal semi alto *cis* y lineal alto *cis*) conducen de forma predominante a morfologías con oclusiones múltiples. A su vez, se encontró que al utilizar mezclas de SBR/PB, el tamaño de partícula tiende a disminuir, aunque se conserva también un desarrollo morfológico con oclusiones múltiples. En cuanto al desempeño de resistencia al impacto, fue posible obtener materiales con valores entre 34.2-165.5 J/m, los cuales caen en la categoría de ABS obtenidos vía masa-masa. Referente al análisis dinámico mecánico, se encontró una correlación entre el área bajo la curva de la tan delta, la cual se refiere a la cantidad de hule activo durante el proceso de relajación y la resistencia al impacto.

Dedicatoria

A mi padre y madre por siempre brindarme su amor, su apoyo en todo, y principalmente sus consejos, sin ustedes nunca habría podido lograr concluir mis metas.

A mis hermanos y familiares por mostrarme su amor y apoyo en todas las metas que me propongo en la vida.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el otorgamiento de la beca para mi sustento a lo largo de la maestría. Asimismo, al CONACYT a través del proyecto de Ciencia Básica 258278 por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo de tesis de investigación.

Al Centro de Investigación de Química Aplicada por brindarme sus instalaciones para la realización de este trabajo.

Al edificio de posgrado por darme la oportunidad de realizar la maestría y al grupo maestros y doctores que ayudaron a mi formación académica.

Al Dr. Ramón Enrique Díaz de León y Dr. Florentino Soriano por brindarme su confianza, por compartirme sus conocimientos y su apoyo en el trayecto de la elaboración de este trabajo.

Ing. Ricardo Mendoza Carrizales y MC. José Alejandro Díaz Elizondo por su ayuda y orientación en el manejo de equipos y reactivos de la planta piloto 2.

A mis sinodales Dr. Enrique Saldívar, Dr. Ricardo López y MC. Pablo Acuña por sus comentarios para el enriquecimiento de lo escrito en la tesis.

Gracias también a los siguientes técnicos de apoyo: María Guadalupe Méndez, Alejandro Espinosa, Uriel de la Peña Castillo, Fabián Chávez, Mario Palacios, Adán Herrera y Jesús Alfonso Mercado, por el apoyo recibido.

Al Dr. Enrique Diaz Barriga Castro por el apoyo brindado en la observación de las muestras en el TEM.

A Nancy e Imelda de posgrado por el apoyo recibido.

Se agradece el apoyo parcial del Laboratorio Nacional en Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz (LANI-Auto) a través del proyecto CONACYT 280425.

Se agradece también al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) por el apoyo en la caracterización térmica.

A mis compañeros y amigos por su apoyo en el transcurso de este proyecto.

Índice

Resumen	I
Dedicatoria.....	VII
Agradecimientos	VIII
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Historia del ABS	3
2.2. Procesos para la obtención del ABS	4
2.2.2. Proceso en masa-suspensión	5
2.2.3. Proceso en masa	5
2.4. Variables de control en un proceso en masa de ABS.	6
2.4.1 Efecto de los equipos utilizados en el proceso.....	6
2.4.2. Efecto de las condiciones de reacción.....	6
2.4.3. Efecto de la cantidad de reactivos utilizados.	7
2.5. Inversión de fases en la síntesis de ABS.....	11
2.5.1. Técnicas para la determinación de la inversión de fases.....	12
2.6. Propiedades y aplicaciones del ABS.	15
3. Justificación.....	17
4. Hipótesis.....	18
5. Objetivo.....	19
5.1. Objetivos específicos	19
6. Metodología	20
6.1. Materias primas utilizadas en la síntesis de ABS	20
6.2. Síntesis de ABS por un proceso en masa-masa	20
6.2.1. Reacciones de polimerización.....	21

6.2.2. Procedimiento para la síntesis de ABS	24
6.2.3. Proceso de devolatilización.....	24
6.3. Caracterización	25
6.3.1. Conversión	25
6.3.2. Medición de la inversión de fases	25
6.3.3. Análisis termogravimétrico.....	26
6.3.4. Análisis del contenido de gel y SAN libre	26
6.3.5. Análisis del índice de fluidez	27
6.3.6. Pruebas mecánicas.....	27
6.3.7. Análisis morfológico.....	28
7. Análisis y discusión de resultados	29
7.1. Síntesis de ABS mediante un proceso masa-masa.....	29
7.2. Efecto del tipo de hule y sistema de hules empleados en la morfología y características de ABS obtenidos mediante el proceso masa-masa.....	33
7.3. Comportamiento dinámico mecánico de los ABS.....	45
7.4. Desempeño final de los ABS.....	50
7.4.1. Comportamiento tensil	50
7.4.2. Comportamiento de resistencia al impacto.	55
7.4.3. Relación entre la resistencia al impacto y el análisis dinámico mecánico	56
7.4.4. Correlación de los datos con los resultados de impacto.....	57
7.4.5. Pruebas de fluidez	59
8. Bibliografía.....	61

Índice de Figuras

Figura 1. Morfología tipo salame y ubicación de injertos de PSAN en la cadena de PB.	3
Figura 2. Cambio de la viscosidad vs el tiempo de polimerización en la síntesis de HIPS. [37]	13
Figura 3. Cambio de a) T_g y b) ΔC_p contra el tiempo de reacción en la síntesis de HIPS.[37]	14
Figura 4. Morfologías obtenidas en la síntesis de HIPS con diferentes conversiones [37].	14
Figura 5. Combinación de propiedades de AN, St y PB.	15
Figura 6. Características, estructura y descomposición del iniciador bifuncional Luperox 331.	21
Figura 7. Representación esquemática de los hules empleados en la síntesis de ABS	23
Figura 8. Representación del sistema de los diferentes reactores emulados con sus respectivas condiciones.	25
Figura 9. Evolución de la conversión y temperatura en función del tiempo de reacción en la síntesis de a) ABS-1, b) ABS-2 y c) ABS-3.....	30
Figura 10. Evolución de la conversión y temperatura en función del tiempo de reacción en la síntesis de a) ABS-4, b) ABS-5 y c) ABS-6.....	31
Figura 11. Evolución de la conversión y temperatura en función del tiempo de reacción en la síntesis de a) ABS-7, b) ABS-8 y c) ABS-9.....	32
Figura 12. Comparación entre las reacciones reales (línea negra) y la reacción replica (línea punteada roja) del ABS-2 y ABS-9	33
Figura 13. Evolución de la morfología a 5000X respecto a la conversión hasta el punto de IF y comportamiento de la viscosidad en función del tiempo de reacción durante la síntesis de ABS-3.	35
Figura 14. Evolución de la morfología a 5000X respecto a la conversión hasta el punto de IF y comportamiento de la viscosidad en función del tiempo de reacción durante la síntesis de ABS-5.	36

Figura 15. Evolución de la morfología a 5000X respecto a la conversión hasta el punto de IF y comportamiento de la viscosidad en función del tiempo de reacción durante la síntesis de ABS-8.	37
Figura 16. Morfología de producto final del ABS-1: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.....	39
Figura 17. Morfología de producto final del ABS-2: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.....	40
Figura 18. Morfología de producto final del ABS-3: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.....	40
Figura 19. Morfología de producto final del ABS-4: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.....	41
Figura 20. Morfología de producto final del ABS-5: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.....	41
Figura 21. Morfología de producto final del ABS-6: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.....	42
Figura 22. Morfología de producto final del ABS-7: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.....	42
Figura 23. Morfología de producto final del ABS-8: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.....	43
Figura 24. Morfología de producto final del ABS-9: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.....	43
Figura 25. Comportamiento dinámico mecánico en función de la temperatura para: ABS-1, ABS-2, ABS-3, ABS-4, ABS-5.....	47
Figura 26. Comportamiento dinámico mecánico en función de la temperatura para: ABS-6, ABS-7, ABS-8, ABS-9.....	49
Figura 27. Graficas de esfuerzos vs deformación para: ABS-1, ABS-2, ABS-3, ABS-4 y ABS-5.....	51
Figura 28. Graficas de esfuerzos vs deformación para: ABS-6, ABS-7, ABS-8 y ABS-9.....	52
Figura 29. Relación de módulo de Young (E) y esfuerzo de cedencia (σ_{max}) vs tamaño de partícula.....	53

Figura 30. Relación entre la interacción de fases y el esfuerzo a la cedencia (izquierda) y deformación máxima (derecha).....	54
Figura 31. Relación de la resistencia al impacto vs el área bajo la curva en la $\tan \delta$ de la fase hulosa.....	57
Figura 32. Modelo obtenido a través de una correlación de los valores obtenidos con la resistencia al impacto.....	58
Figura 33. Relación entre la resistencia obtenida experimentalmente y calculada a través del modelo obtenido en la Figura 16.	58

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades mecánicas de ABS's comerciales [15].....	16
Tabla 2. Concentración de reactivos utilizados en la síntesis de ABS	21
Tabla 3. Identificación de las muestras con los hules utilizados	22
Tabla 4. Condiciones del proceso de inyección de ABS	28
Tabla 5. Pérdida de peso a 160°C de los ABS's sintetizados.....	33
Tabla 6. Características de la fase de hule y matriz de PSAN de los ABS's sintetizados...	45
Tabla 7. Propiedades dinámico-mecánicas de los ABS's sintetizados.....	49
Tabla 8. Resultados de las pruebas de Tensión	54
Tabla 9. Propiedades finales de los ABS's sintetizados	56
Tabla 10. Resultados del análisis de índice de fluidez	59

1. Introducción

El ABS es obtenido por medio de una mezcla de un copolímero vítreo PSAN y un material elástico que generalmente es polibutadieno (aunque también son comunes los copolímeros de estireno/butadieno), la combinación de estos materiales ofrece un gran rango de propiedades, destacando su buena resistencia al impacto, alta tenacidad, procesabilidad, resistencia a ataques químico y rayos UV [1].

El ABS puede ser obtenido por diferentes técnicas de polimerización, dentro de las que sobresalen los procesos de emulsión y masa. Siendo este último, el proceso más empleado en la actualidad, debido a su fácil control, obtención de buenas propiedades finales y a su carácter sustentable, en comparación con los demás procesos, debido a la poca generación de desechos. Sin embargo, presenta una notable desventaja, la cual se asocia al hecho de que solo se pueden adicionar cantidades limitadas de hule debido a la alta viscosidad que se genera en el sistema de reacción [2]. El proceso masa tiene la característica de generar tamaños de partículas más grandes a diferencia de los demás procesos, este hecho es provocado por una mayor oclusión de PSAN dentro de las partículas tipo “salame” [3]. Una forma de llevar a cabo el proceso masa-masa para la obtención de ABS, consiste en utilizar una serie de reactores tipo torre (al menos 3 reactores) de manera continua y seriada, con el fin de llevar a los monómeros hasta un contenido de sólidos superior al 70% ($\approx 82\%$ de conversión), utilizando temperaturas de operación entre 50-170°C, un iniciador de radicales libres y un agente de transferencia de cadena como regulador del peso molecular. Al llegar a la concentración de sólidos deseada el material es dirigido hacia un sistema devolatilizador, el cual a elevadas temperaturas (en el orden de 220-260 °C) permite retirar el solvente y cualquier otro componente volátil como monómeros residuales [4].

La inversión de fases es un punto crucial en la síntesis de polímeros heterogéneos como el ABS, ya que de ello depende el desarrollo morfológico y por ende las propiedades finales [5]. Para que ocurra la inversión de fases durante la síntesis de ABS, se generarán desde las primeras etapas de reacción dos fases SAN/PSAN y SAN/hule termodinámicamente incompatibles. En la primera de ellas, se lleva a cabo la copolimerización de estireno y acrilonitrilo, mientras que en la fase de SAN/hule ocurre tanto

la copolimerización de SAN, como la reacción de injerto de PSAN sobre el hule. En un principio la fase SAN/PSAN se considera como fase dispersa, mientras que la fase SAN/hule se mantiene como fase continua. Conforme avanza la reacción y se va formando cada vez más copolímero PSAN, los volúmenes de ambas fases llegan a un punto de equiparación, posterior al cual se tiene lugar la inversión de fases y es ahí cuando se desarrolla la estructura morfológica de las partículas [6]. La inversión de fases se rige o se establece a partir de tres principales aspectos relacionados con: i) regímenes de corte, ii) fenómenos interfaciales, y iii) viscosidad de las fases [7,8]. Aunque también se sabe que el empleo de hules de diferente naturaleza es decir copolímeros de estireno/butadieno y/o polibutadienos (a su vez con diferente arquitectura radiales o lineales) tienen el potencial de influir directamente sobre la inversión de fases y por ende sobre la morfología final de los polímeros estirénicos reforzados con hule. No obstante, hasta el momento no se dispone de un estudio sistemático en el cual se analicen los cambios morfológicos durante el proceso de síntesis, principalmente durante el periodo de inversión de fases, así como su relación con las propiedades de desempeño final.

Considerando lo anterior, se plantea el presente trabajo con miras a investigar el efecto de diferentes hules sobre el desarrollo morfológico y propiedades de desempeño de ABS, obtenido a través de un proceso masa-masa emulando un proceso de polimerización de tres reactores tipo torre vinculados a una etapa final de devolatilización.

2. Antecedentes

El ABS, es una mezcla de un copolímero vítreo PSAN y un material elástico, comúnmente el polibutadieno. En su estructura final las cadenas de polibutadieno tienen injertos de PSAN, los cuales provocan una buena estabilidad dimensional en la matriz de PSAN. En la Figura 1 se muestra una representación esquemática de los constituyentes en una morfología tipo “salame”. En el ABS los grupos nitrilo se atraen fuertemente debido a su alta polaridad, con lo cual se presenta una estabilización de cargas. Esta fuerte atracción mantiene fuertemente las cadenas de ABS, haciendo el material más resistente; asimismo, la contribución del hule permite que el ABS posea una de las más elevadas resistencias al impacto presentes en polímeros de ingeniería. [9]

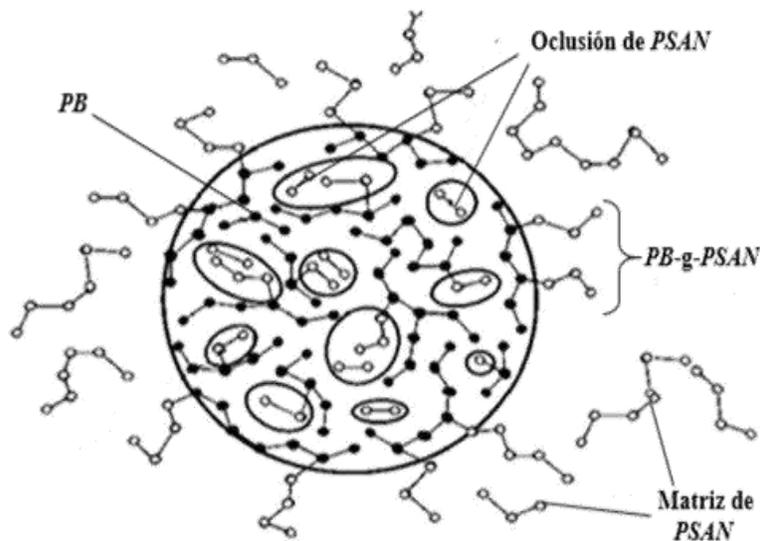


Figura 1. Morfología tipo salame y ubicación de Injertos de PSAN en la cadena de PB.

2.1. Historia del ABS

Los inicios del ABS se dan a mediados de 1940, durante la segunda guerra mundial, debido a los intentos por obtener polímeros que resistieran los impactos de balas. El primer sistema polimérico desarrollado fue a base de un copolímero especial de butadieno-acrilonitrilo disuelto en un copolímero de estireno-acrilonitrilo. Este material tenía la

característica de ser de gran resistencia al impacto, pero solo podía ser procesado por extrusión. Después, en el año de 1948 se produjeron termoplásticos útiles mediante la mezcla de PSAN con copolímeros de butadieno con acrilonitrilo y butadieno con estireno. La introducción del ABS a nivel comercial en sus inicios se vio restringida como resultado de su baja resistencia al impacto a bajas temperaturas. En el año de 1959 se llevó a cabo la síntesis de ABS a través de un proceso en emulsión patentado por Wagner, obteniendo mejor resistencia al impacto a bajas temperaturas como resultado del injerto de estireno y acrilonitrilo en el hule. Posteriormente Calvert en el año de 1988 por parte de GE Plastics, utilizando un proceso por copolimerización en emulsión obtuvo una fase de hule dispersa en una fase continua de PSAN como resultado de la estabilidad que brindó el injerto de PSAN en el hule. Este ABS fue utilizado en la industria para hacer teléfonos, pero después, la habilidad de este ABS abrió las puertas para su empleo en aparatos del hogar, revestimientos de refrigeradores y en el mercado de los automóviles. [2]

2.2. Procesos para la obtención del ABS

En la actualidad y con el afán de obtener un polímero con mejores propiedades mecánicas (principalmente de impacto), se han desarrollado diferentes procesos para la obtención de ABS entre los cuales destaca la emulsión, masa y suspensión.

2.2.1. Proceso en emulsión

Es uno de los procesos más utilizado para la generación de injertos sobre el polibutadieno. El proceso de polimerización en emulsión involucra dos pasos. Se produce primero un látex de hule y después se polimeriza el estireno y el acrilonitrilo en presencia del hule para producir un látex de ABS. Sus ventajas son la capacidad de producir ABS con un amplio rango de composiciones, especialmente con mayores contenidos de hule que las que se puede lograr con otros métodos. La mezcla de los componentes y la transferencia del calor de reacción en una polimerización en emulsión se logra con mayor facilidad debido a la baja viscosidad en el sistema. Pero tiene la desventaja de necesitar grandes cantidades de energía para la recuperación del polímero, además de tener un gasto de tratamiento de aguas residuales por la cantidad de agua utilizada. [9]

2.2.2. Proceso en masa-suspensión

Este es un proceso por lotes, donde primero se implementa un proceso masa, con el fin de llevar la conversión de los monómeros hasta un 30% (donde se asegure la ocurrencia de la inversión de fases), posteriormente, se lleva a cabo la polimerización por medio de la dispersión de perlas en un medio de suspensión. [10] La morfología y propiedades obtenidas mediante suspensión son similares a aquellas que se obtienen en el proceso de polimerización en masa, pero con las ventajas de poseer baja viscosidad y la capacidad del agua utilizada en el medio de suspensión de remover el calor. [9]

2.2.3. Proceso en masa

En este proceso a diferencia de los anteriores, se tiene la ventaja de utilizar pocas cantidades de solvente, aunque existe una nueva variable a controlar que es la viscosidad, la cual se considera como crítica ya que de ella dependen en gran medida las propiedades de la fase hulsosa y por ende las propiedades finales del material. Esencialmente, el proceso consiste en diluir un determinado hule en una mezcla estireno/acrilonitrilo (SAN), enseguida se adicionan un iniciador radicalico y un agente de transferencia de cadena y la mezcla reactiva pasa por una serie de reactores con diferentes condiciones de agitación y temperatura, hasta alcanzar conversiones de monómeros en el orden del 82 %. [11] Finalmente el producto se somete a un proceso de devolatilización para eliminar componentes volátiles. El producto resultante es resina de ABS, la cual es posteriormente paletizada. Comparándolo con el proceso en emulsión el proceso masa produce partículas más grandes de hule (0.5 a 5 μm) que aquellas obtenidas por el proceso en emulsión (0.1 a 1 μm), además conduce a morfologías con oclusiones más grandes de PSAN. [9] Además del tamaño de partícula, este proceso tiene otras ventajas de carácter sustentable, debido a el ahorro de energía por evitar tanto la etapa de separación como de secado de la resina del agua de proceso.

2.4. Variables de control en un proceso en masa de ABS.

En el proceso masa, la estructura morfológica y propiedades del ABS dependen fuertemente de los equipos utilizados, de las condiciones de reacción y la cantidad de reactivos añadidos al sistema. Sin embargo, una de las principales variables por controlar en un proceso continuo en masa tiene que ver con la viscosidad. Y en este sentido, entre los principales ajustes que se pueden realizar para controlar la viscosidad, se encuentran la adición de cantidades considerables de solvente, mejoramiento reológico por control de la cantidad de agente de transferencia de cadena, e incorporación de lubricantes de cadena corta tales como el estearato de zinc.

2.4.1. Efecto de los equipos utilizados en el proceso.

El proceso masa utiliza diferentes reactores debido a que se induce una disminución en la velocidad de agitación dado el aumento de la viscosidad y fundamentalmente para preservar el desarrollo morfológico. Asimismo, se han realizado intentos donde se introduce un reactor denominado “*grafting*” al inicio del proceso, con la finalidad de propiciar más injertos en las cadenas de hule, produciendo partículas de tamaño controlado ($0.3 \mu\text{m}$) lo que provoca un aumento en la resistencia al impacto. Sin embargo, el ABS obtenido de esta manera, al tener un mayor tamaño de partícula presenta pobres propiedades de apariencia. [12]

2.4.2. Efecto de las condiciones de reacción.

2.4.2.1. Temperatura.

El efecto de la temperatura de operación está vinculado principalmente con el tipo de iniciador de acuerdo con la temperatura de descomposición del mismo. Es decir, para que el iniciador tenga una buena eficiencia, la temperatura de reacción debe exceder o igualar la temperatura de tiempo de vida media del iniciador. Al respecto Soto y *col.* en el 2004, sintetizaron resinas estirénicas resistentes al impacto, probando diferentes temperaturas en el proceso de polimerización. Concluyeron que un aumento de temperatura provoca una mayor tasa de radicales libres favoreciéndose la reacción de injerto de PSAN sobre el hule. [13]

2.4.2.2. Agitación.

La agitación es un parámetro de suma importancia en la síntesis de ABS, desde el momento de disolver el hule en la mezcla de monómeros hasta alcanzar la inversión de fases, ya que de esto dependerá la formación de las gotas de hule dentro de la matriz de PSAN. La agitación del medio promueve un equilibrio entre las fases continua y dispersa, y facilita el intercambio de masas entre estas. Así, la agitación en la etapa inicial de reacción es relevante ya que esta debe de superar la inercia del sistema para promover la inversión de fases. [14]

2.4.3. Efecto de la cantidad de reactivos utilizados.

2.4.3.1. Tipo y cantidad de iniciador y agente de transferencia.

El tipo de iniciador y la cantidad suministrada son unos de los factores que más afectan a la formación de la matriz PSAN y al injerto de PSAN al hule; se ha demostrado que el utilizar iniciadores con oxi-radicales aumenta la cantidad de abstracciones en el hule. [15] Los iniciadores son los encargados de dar inicio a la pre-polimerización, ellos se agregan a la mezcla de monómeros a una determinada temperatura para que se logre la descomposición de éste y así dar comienzo a la polimerización y al mismo tiempo promover las reacciones de injerto.

Para un eficiente desarrollo del proceso en masa para la síntesis de ABS, se sugiere el empleo de iniciadores radicálicos mono y bifuncionales como es el caso del 2,5-Dimetil-2,5-di- (2-etil hexanol peroxi) hexano (Luperox 256) y el 1,1-Di (t-butilperoxi) -ciclohexano (Luperox 331), los cuales son los responsables de conducir las polimerizaciones a velocidades aceptables. Comparando iniciadores monos y bifuncionales, el iniciador bifuncional provee ventajas significativas sobre el iniciador monofuncional; una de ellas es que al contar con más de un grupo funcional peroxídico, tienen la capacidad de generar altas velocidades de polimerización. Incluso otra ventaja de los iniciadores multifuncionales es la habilidad de introducir ramificaciones en el producto final, produciendo moléculas de mayor peso molecular y mejores propiedades finales. [16, 17,18]

Por otro lado, también son utilizados los agentes de transferencia cadena con el fin de controlar el peso molecular de las cadenas de PSAN de la matriz y de los injertos. 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. Es decir, un radical de la molécula del agente de transferencia se une a la cadena de PSAN terminando el crecimiento de la cadena. A nivel industrial los agentes de transferencia se utilizan para el control de algunas propiedades, como el peso molecular, la velocidad de polimerización, seleccionar los grupos funcionales presentes, entre otros. En la síntesis particular de ABS, los agentes de transferencia de cadena promueven el desarrollo de morfologías de mayor tamaño, debido a la reducción del tamaño de cadenas del PSAN. En la obtención de ABS generalmente se utilizan el ter-dodecil mercaptano y el n-dodecil mercaptano.

2.4.3.2. Cantidad de monómeros-reacción de injerto

El injerto del copolímero de PSAN en el hule representa una parte esencial en la síntesis del ABS, debido a que la presencia del PSAN unido químicamente a las partículas del hule permite la compatibilización y estabilidad necesaria frente a la matriz de PSAN. El injerto de las cadenas de PSAN al hule se da a través de un proceso de polimerización vía radicales libres en donde puede suceder la abstracción de un hidrógeno alílico en el hule o bien la ruptura del enlace doble presente en la molécula de hule. Asimismo, el injerto de PSAN en las partículas de hule es crítico para lograr una efectiva dispersión del hule en la matriz, teniendo como factor clave la composición de PSAN la cual depende de la composición de alimentación de los monómeros. Al respecto, se ha demostrado que la composición del polímero formado (PSAN libre y PSAN injertado) será igual a la de la alimentación en la composición azeotrópica, que se produce en una proporción másica de alrededor de 3:1 de estireno/acrilonitrilo. También se ha encontrado que el uso de la relación azeotrópica beneficia sobremanera a las propiedades finales, dada la buena interacción entre las fases. El operar fuera de la relación azeotrópica hacia una menor cantidad de acrilonitrilo, genera una diferencia de composición entre el copolímero de PSAN de la matriz y el referente al injerto, provocando la formación de aglomeraciones de partículas incapaces de proveer adecuados reforzamientos en el ABS. [15,19] El adicionar una mayor cantidad de acrilonitrilo respecto al de la composición azotrópica, provoca una mayor eficiencia en las propiedades mecánicas del producto final, debido al mejoramiento en la ductibilidad. [20]

2.4.3.3. Tipo y Cantidad de hule

Los hules polibutadiénicos típicamente son producidos por polimerización por radicales libres donde se obtiene como producto principal 1,4-polibutadieno con algo de 1,2-polibutadieno. A altas conversiones puede suceder un entrecruzamiento del polímero el cual se reduce a través del uso de agentes de transferencia de cadena y la concentración y tipo de iniciador utilizado. Este entrecruzamiento ocurre a altas conversiones como resultado de la abstracción de los sitios reactivos alílicos o por la copolimerización a través de los dobles enlaces. [15] La estructura molecular del hule tiene una elevada contribución en determinar las características de la fase dispersa, es decir, dependiendo del tipo de hule utilizado se obtendrán diferentes morfologías, así como variedad de tamaños. Así, por ejemplo, el trabajo reportado por Yu y *col.* en el año 2009 en donde se llevó a cabo la síntesis de ABS utilizando hules con diferente contenido de microestructura 1,4-*cis* reportan que las características del hule afectan el proceso de disolución y el grado de injerto, lo cual causa modificaciones morfológicas y por ende cambios en las propiedades mecánicas del material. Además, observaron que, con el aumento en el contenido de vinilos, el injerto del PSAN en el hule se favorece, obteniendo morfologías con forma de salame con mayor definición. [21] Otro estudio relacionado con este tema, fue realizado por Díaz de León y *col.* en donde se utilizaron también polibutadienos con alto contenido en *cis*, obteniéndose mejoras en las propiedades presentando también morfologías tipo salame. [22]

Por otro lado, existe el interés de utilizar otro tipo de hules precursores tales como copolímeros estireno/butadieno en la síntesis de ABS, debido a que tienden a producir dispersiones más homogéneas en comparación con el polibutadieno. [23] Un trabajo realizado por Sadrieva y *col.*, reportó que al utilizar copolímeros de estireno/butadieno se provoca una disminución en la viscosidad del sistema de reacción generando tamaños pequeños de partículas de hule. [23]

Es importante mencionar que la interacción que existe entre el hule y el copolímero injertado dada la presencia de solventes de diferente naturaleza también son factores que pueden modificar la morfología y por ende las propiedades del producto final. [24]

El peso molecular del hule utilizado para la obtención de ABS también es un factor que puede afectar las propiedades finales del terpolímero ya que, al utilizar hules de altos pesos moleculares, éstos son responsables de producir partículas de mayor tamaño, mientras que pesos moleculares menores restringen el crecimiento de oclusiones lo que causa menor tamaño de partículas y por lo tanto una disminución en la resistencia al impacto [25, 26].

Otra variable que controlar en la síntesis del ABS es la cantidad de hule que se añade al reactor. Al utilizar una mayor cantidad de hule, se provoca en general una disminución en la conversión de los monómeros (estireno y acrilonitrilo) a polímero, debido al aumento de la viscosidad del sistema, aunque se obtienen en su mayoría partículas de mayor tamaño con mejor resistencia al impacto. [27, 28, 29, 30]

2.4.3.3.1. Características de la síntesis de hules

El polibutadieno es un homopolímero que se obtiene a partir del monómero 1,3-butadieno, cuya estructura molecular consiste en una cadena lineal de cuatro átomos de carbono, y que contiene dos dobles enlaces que son la clave para la formación del polímero. El PB en su mayoría se obtiene a través de procesos de polimerización en solución, por ejemplo, vía coordinación utilizando catalizadores basados en níquel, cobalto, neodimio o vanadio, de donde se obtienen polibutadienos con alto contenido de microestructura 1,4-*cis* entre 88-96 %. También puede utilizarse un iniciador organometálico (*n*-butillitio), que tiende a producir polibutadienos vía polimerización aniónica con contenidos de microestructura 1,4-*cis* ~40%, 1,4-*trans* ~50% y vinilos ~10%, la ventaja de este tipo de método de obtención es que pueden obtenerse polibutadienos tanto lineales como ramificados. Por su parte, para la obtención del copolímero de estireno/butadieno (SBR): Se aprovecha la vía de polimerización aniónica con *n*-butillitio, la cual presenta la ventaja de producir a través de una copolimerización simultánea de estireno y 1,3-butadieno copolímeros en bloques parcialmente aleatorizados.

2.4.3.4. Tipo y cantidad de solvente

El tipo de solvente tiende a tener un marcado efecto en la síntesis de ABS sobretodo en la velocidad de reacción, debido a la interacción entre el solvente con los radicales libres en transición producidos por el iniciador. Se ha reportado que el uso de solventes polares al tener una mayor interacción con iniciadores peróxido, favorece su descomposición provocando más radicales libres y por lo tanto un aumento en la velocidad de polimerización. El utilizar solventes que incrementan el tiempo de polimerización tiende a generar partículas con morfologías más estables, debido principalmente a una mejor reacción de injerto. [31, 32]

Otro factor a controlar es la cantidad de solvente, ya que se ha reportado que, al adicionar un mayor contenido de solvente al sistema de reacción, provoca una mayor transferencia de masa entre las fases, lo cual origina una mayor oclusión en el hule promoviendo el aumento en el tamaño de las partículas. Estos hechos promueven morfologías tipo celulares. [31] En cuanto a propiedades finales, al adicionar más solvente como se ha mencionado con anterioridad, provoca un aumento en el tamaño de partícula lo que ocasiona una mayor resistencia al impacto. [33]

2.5. Inversión de fases en la síntesis de ABS.

La inversión de fases (IF) es un fenómeno de vital importancia en la síntesis de sistemas poliméricos heterogéneos como el ABS, ya que es donde se establece en gran medida la morfología final. La IF en la síntesis de ABS es controlada por dos etapas principales, la primera de ellas tiene que ver con el comienzo de la copolimerización, en donde el sistema tiende a formar dos fases, debido a la incompatibilidad del copolímero PSAN formado con el hule. En este caso quedan establecidas o formadas la fase minoritaria compuesta de PSAN/SAN y la fase mayoritaria compuesta del hule/SAN. Conforme progresa la reacción de copolimerización en ambas fases, la fase dispersa progresivamente aumenta hasta llegar a un punto de co-continuidad que es donde ambas fases se igualan en volumen; y a medida que continua aumentando el volumen de la fase PSAN/SAN, llega un punto donde supera a la fase de hule/SAN, convirtiéndose esta última en la fase dispersa y la fase continua

pasa a ser la fase de PSAN/SAN, manifestándose así la IF y quedando establecida la estructura morfológica de la fase elastomérica. La segunda etapa comienza después de la inversión de fases donde la morfología generada ya no sufre cambios (siempre y cuando la velocidad de agitación del sistema sea lo suficientemente pequeña para preservar el desarrollo morfológico) y los monómeros siguen copolimerizando hasta su consumo total para obtener una dispersión de las partículas de hule en la matriz de PSAN. [8,34, 35, 36, 37, 38]

En cuanto el efecto que existe en el fenómeno de inversión de fases al utilizar diferentes tipos de polibutadienos y copolímeros de estireno/butadieno, hay muy pocos trabajos en el sistema ABS, aunque si se encuentran algunos estudios con otros polímeros estirénicos como lo es el HIPS. En este caso, se ha encontrado que al utilizar copolímeros del tipo SBR con diferente contenido de poliestireno, se presentan cambios en el periodo en el que sucede la IF debido a cambios en la compatibilidad provocada por el PS presente en copolímero. [39,23] Lo anterior pone de manifiesto que las alteraciones entre las fases PSAN/SAN y hule/SAN, provocadas por la presencia de hules con diferente arquitectura molecular inducirán cambios en el proceso de inversión de fases durante la síntesis de ABS.

2.5.1. Técnicas para la determinación de la inversión de fases

Existe una diversidad de trabajos relacionados con técnicas para la determinación del intervalo donde ocurre la inversión de fases, debido a la complejidad para localizar el punto exacto donde se da este fenómeno. A continuación, se describen algunas de las técnicas que pueden utilizarse para identificar el intervalo donde se presenta la inversión de fases:

Viscosidad: Esta técnica consiste en evaluar la evolución de la viscosidad a medida que avanza la reacción. Así, para identificar la IF a partir de esta técnica, la evolución de la viscosidad se divide en tres etapas. En la primera etapa tiene inicio la copolimerización, y en esta parte de la reacción la viscosidad aumenta debido a la formación del polímero estirénico disperso en la fase hulosa (I); después el sistema entra en una etapa co-continua en donde las fases presentan una fracción volumen similar, lo que provoca una disminución en la viscosidad (II) y en la última etapa donde la fase del polímero estirénico incrementa su fracción volumen provocando de nueva cuenta un aumento de la viscosidad. En este punto

es donde sucede la inversión de fases (III). En la Figura 2 se observa una gráfica de la síntesis de HIPS para ubicar la ocurrencia de la inversión de fases evaluando la viscosidad conforme aumenta el tiempo de reacción.

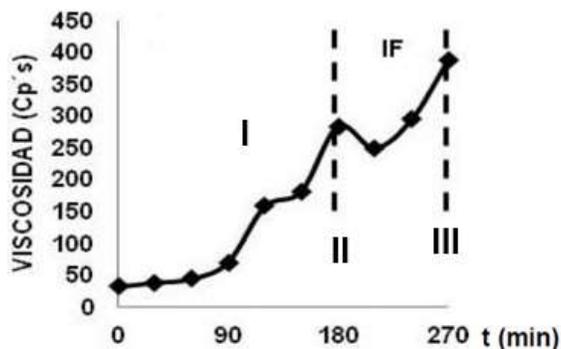


Figura 2. Cambio de la viscosidad vs el tiempo de polimerización en la síntesis de HIPS [37].

Calorimetría diferencial de barrido: De esta técnica se obtienen datos de temperatura de transición vítrea (T_g) y/o del cambio en la capacidad calorífica a presión constante (ΔC_p) de muestras con diferente conversión en función del tiempo de reacción. El seguimiento de estas propiedades térmicas permite identificar que tanto la T_g como el ΔC_p tienen el mismo comportamiento al llegar al punto de co-continuidad, es decir ambas tienden a disminuir. Posteriormente al ocurrir la IF, las dos propiedades aumentan debido a la ganancia de material rígido, como resultado de las especies injertadas y ocluidas. En la Figura 3 se visualiza el comportamiento térmico de distintas muestras, conforme aumenta el tiempo de reacción y se atraviesa por el punto de inversión de fases durante la síntesis de un polímero estirénico.

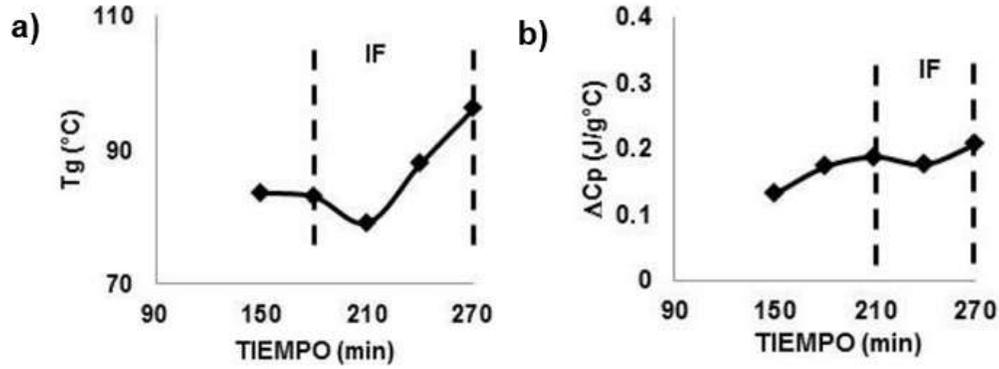


Figura 3. Cambio de a) T_g y b) ΔC_p contra el tiempo de reacción en la síntesis de HIPS [37].

Microscopía electrónica de transmisión (TEM): Esta técnica permite de manera eficiente establecer visualmente donde ocurren los cambios de inversión de fases. Mediante TEM se puede apreciar que a bajas conversiones ocurre la separación de fases (I) y a medida que se va incrementando la cantidad de polímero estirénico las fases se igualan y forman la co-continuidad (I), posterior a la cual se da la inversión de fases donde queda establecida la estructura morfológica de la partículas elastoméricas (III).

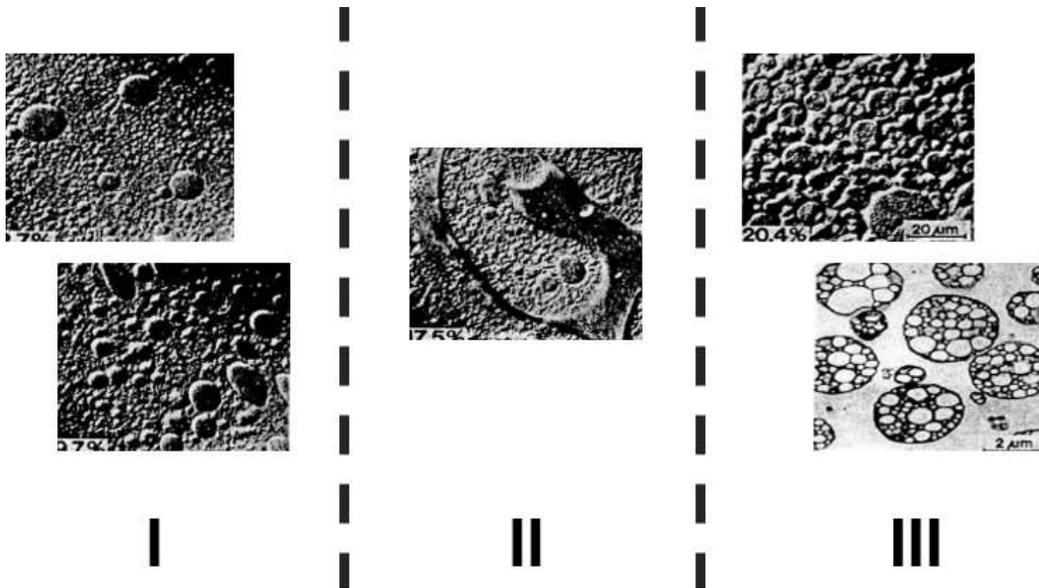


Figura 4. Morfologías obtenidas en la síntesis de HIPS con diferentes conversiones [37].

2.6. Propiedades y aplicaciones del ABS.

El ABS es un terpolímero en el que cada uno de sus componentes brinda de manera sinérgica diferentes propiedades. En la Figura 5 se hace una representación esquemática de las diferentes combinaciones que puede haber entre los monómeros junto con las principales propiedades que aportan.

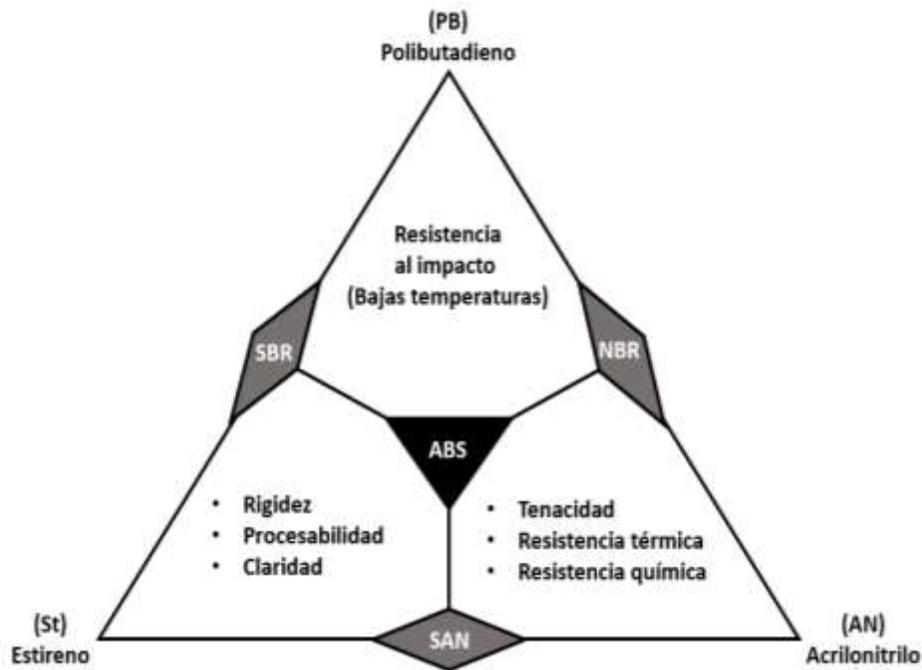


Figura 5. Combinación de propiedades de AN, St y PB.

En la Tabla 1 se presenta un compendio de las principales propiedades mecánicas cuantitativas del ABS. Esta variación de propiedades se debe a la utilización de comonómeros, aditivos o a cambios estructurales como: el contenido y el tipo de hule, el entrecruzamiento del hule, el tamaño y distribución de las partículas de hule, el nivel y composición del injerto de PSAN y la composición y peso molecular de la matriz de PSAN. Asimismo, estas propiedades también dependerán de la técnica de polimerización y de las oclusiones de PSAN dentro de las partículas de hule. [15].

Tabla 1. *Propiedades mecánicas de ABS's comerciales [15].*

Propiedad	Método ASTM	ABS Medio Impacto	ABS Alto impacto	ABS Resistente al calor	ABS Alto modulo
Impacto Izod (J/m)	D256	160-270	270-530	75-300	50-150
Resistencia a la tensión(MPa)	D638	35-50	30-45	35-60	65-95
Elongación a la fractura (%)	D638	20-40	25-80	10-60	2-5
Resistencia a la flexión (MPa)	D790	55-75	50-75	55-90	95-160
Módulo de Flexión (GPa)	D790	2-3	1.2-2.5	2-3	4-9
Temp. de deflexión (°C) a 1825 kPa	D648	75-90	75-85	90-110	95-105
Temp. de ablandamiento Vicat (°C)	D1525	100-110	95-105	110-125	100-110
Dureza Rockwell	D785	100-115	80-110	105-115	110-115

El ABS es un material no tóxico, opaco (excepto en películas delgadas), puede ser de color marfil y tiene la característica de poder ser pigmentado con la mayoría de los colores. Debido a la presencia de poliestireno en su estructura el ABS puede ser procesado por extrusión, moldeados por inyección, soplado y prensado. En cuanto a las aplicaciones, el ABS se caracteriza por ser un material muy resistente y liviano como para ser utilizado en la fabricación de piezas para automóviles. El empleo de plásticos como ABS hace más livianos a los autos, lo que promueve un menor gasto de combustible. Se utiliza tanto en el interior como en el exterior. por ejemplo, el panel de instrumento, consolas, cobertores de puertas y otras partes decorativas del interior. Aplicaciones del exterior del automóvil pueden ser la parrilla del radiador, cuna de faros, alojamiento del espejo. En electrodomésticos lo podemos encontrar en carcasas de aparatos eléctricos, pantallas, radios, aspiradoras, máquinas de coser y secadoras de pelo. El ABS puede crear variadas combinaciones de colores. También puede ser cromado por electrólisis, estampado o metalizado. Dependiendo del molde utilizado, las superficies pueden ser opacas, brillantes o satinadas. En juguetes es ampliamente utilizado por LEGO y en piezas plásticas de casi todas las figuras de acción de BANDAI.

3. Justificación

La producción de ABS vía procesos en masa, paulatinamente se posiciona con mayor fuerza respecto al ABS obtenido mediante procesos en emulsión. Este hecho motiva a la generación de nuevo conocimiento científico, tal que permita contribuir hacia la optimización de propiedades en el ABS producido mediante un proceso en masa. Por ello, el tipo de hule precursor sin lugar a dudas requiere ser evaluado, y en este sentido en el presente trabajo se pretende someter a evaluación hules y/o mezclas de ellos, los cuales hasta el momento se desconoce su efecto en el desarrollo morfológico y desempeño de ABS obtenido mediante un proceso en masa.

4. Hipótesis

La síntesis de poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) mediante procesos en masa-masa, requiere de una eficiente inversión de fases para obtener en el producto final partículas con morfologías bien definidas. La inversión de fases se encuentra fuertemente vinculada con parámetros tanto operativos como de síntesis y respecto a este último punto, la arquitectura molecular del hule empleado puede tener una marcada repercusión sobre este evento de intercambio de fases. En este sentido, se espera que al variar tanto la micro como la macroestructura de polibutadienos, así como al emplear un copolímero de estireno/butadieno en la síntesis en masa-masa de ABS, se producirán alteraciones significativas en el periodo de inversión de fases, las cuales conducirán a partículas con diferentes características en tamaño y forma. En el caso de la naturaleza de los polibutadienos, se espera que aquellos con alta microestructura *cis* conduzca a partículas de mayor tamaño con múltiples oclusiones, dado el impedimento que se tiene para generar la reacción de injertos. Por otro lado, el empleo de hules con una arquitectura radial a diferencia de los lineales, producirá una reducción de la cantidad de PSAN injertada al hule, debido a un posible impedimento estérico provocado por las mismas cadenas injertadas. Por su parte, el empleo de un copolímero de estireno/butadieno de forma individual o bien formando parte de mezclas con los polibutadienos se vislumbra producirá perturbaciones interfaciales produciendo partículas de hule de menor tamaño.

5. Objetivo

Estudiar el efecto de la micro y macroestructura de distintos polibutadienos, así como el empleo de un copolímero de estireno/butadieno sobre la morfología y propiedades finales de ABS's sintetizados mediante un proceso masa-masa tipo torre.

5.1. Objetivos específicos

1. Establecer las condiciones operativas y de síntesis apropiadas para producir ABS mediante un proceso masa-masa.
2. Sintetizar ABS de acuerdo con las condiciones establecidas en el objetivo 1, empleando un copolímero de estireno/butadieno y diferentes polibutadienos con variaciones entre ellos respecto a la micro y macroestructura.
3. Sintetizar ABS de acuerdo con las condiciones establecidas en el objetivo 1 y empleando mezclas 50/50 % peso del copolímero de estireno/butadieno y los diferentes polibutadienos utilizados en el objetivo 2.
4. Caracterizar y evaluar los diferentes ABS's obtenidos.

6. Metodología

6.1. Materias primas utilizadas en la síntesis de ABS

- Monómero de estireno (S) grado industrial (Poliformas).
- Monómero de Acrilonitrilo (AN) grado reactivo (Aldrich).
- Etil benceno (EB) como disolvente (Aldrich).
- Iniciador Luperox 331 bifuncional (Arkema).
- Agente de transferencia tert-dodecil mercaptano (TDM) (Aldrich).
- Estearato de zinc.
- Irganox-1076.
- Aceite mineral grado industrial (PROQUISA).
- Hules de polibutadieno:
 - Alto *cis*
 - Semi alto *cis*
 - Medio *cis* lineal
 - Medio *cis* radial
 - Copolímero de estireno/butadieno (SBR) con composición 40/60

6.2. Síntesis de ABS por un proceso en masa-masa

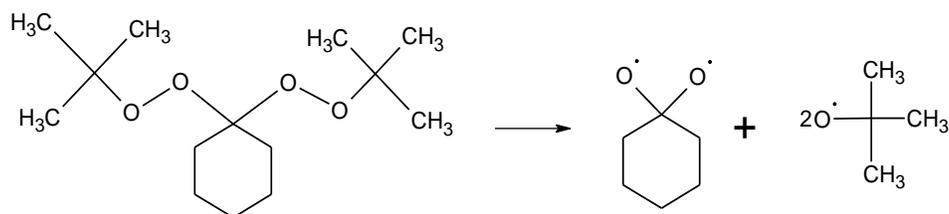
En un reactor Parr modelo 4842 de acero inoxidable con capacidad de un galón y con un sistema de agitación de paletas, turbina y ancla, se llevó a cabo la síntesis de ABS por medio de un proceso masa-masa emulando tres reactores tipo torre. Las concentraciones de los reactivos se muestran en la Tabla 2. En la Figura 6 se observa una representación molecular del iniciador utilizado, así como sus características y descomposición.

Tabla 2. Concentración de reactivos utilizados en la síntesis de ABS.

Reactivo	Concentración (% p/p)
Estireno	69.6
Acrilonitrilo	23.2
Polibutadieno	7.2
Etil benceno	18*
Aceite mineral	5*
Iniciador	0.035*
ATC	0.28*

* % en relación con la cantidad en masa de monómeros y Polibutadieno

Además, se adicionó 0.5g de irganox (I-1076) y 2.5g estearato de zinc (EsZn) con el fin de lubricar el sistema.



1,1-Di (t-butilperoxi) -ciclohexano (Luperox 331): $t_{1/2} = 1\text{h} \rightarrow 116\text{ }^\circ\text{C}$, $M_w = 260.37\text{ g/mol}$

Figura 6. Características, estructura y descomposición del iniciador bifuncional Luperox 331.

6.2.1. Reacciones de polimerización

Mediante un proceso masa-masa emulando un proceso tipo torre se realizaron 9 reacciones diferenciándose entre sí por el tipo de hule empleado. Las composiciones y hules utilizados en las diferentes reacciones se muestran en la Tabla 3, como se puede ver se utilizaron 4 diferentes hules de polibutadieno variando entre sí por la cantidad de configuración *cis* en el caso del ABS-2, ABS-3 y ABS-4 y por la arquitectura molecular cambiando de una cadena ramificada a una lineal ABS-1 y ABS-2 respectivamente. Además, se utilizó un copolímero SBR con un contenido de St del 40% (ABS-5) esto con el fin de aumentar la interacción entre el hule y la matriz. Y por último se realizaron las mezclas de

los diferentes polibutadienos utilizados (ABS-1, ABS-2, ABS-3, ABS-4 y ABS-5) con el copolímero SBR (ABS-5) en una relación 50-50.

Tabla 3. Identificación de las muestras con los hules utilizados.

Muestra	Hule
ABS-1	PB medio <i>cis</i> radial
ABS-2	PB medio <i>cis</i> lineal
ABS-3	PB semi alto <i>cis</i>
ABS-4	PB alto <i>cis</i>
ABS-5	Copolímero SBR

Muestra	Hule	Hule
ABS-6	50% PB medio <i>cis</i> radial	50% Copolímero SBR
ABS-7	50% PB medio <i>cis</i> lineal	50% Copolímero SBR
ABS-8	50% PB Semi alto <i>cis</i>	50% Copolímero SBR
ABS-9	50% PB alto <i>cis</i>	50% Copolímero SBR

A continuación, se describen las características más relevantes de cada uno de los hules utilizados (ver Figura 7). Dichos hules provienen de dos diferentes vías de polimerización, i) coordinación y ii) aniónica. En el primer caso, la polimerización por coordinación con catalizadores tipo Ziegler-Natta a base de cobalto, permite obtener polibutadienos lineales con alta microestructura 1,4-*cis* (95%) y en el caso de emplear catalizadores del tipo metalloceno basados en vanadio, éstos dan acceso a polibutadienos con mayor contenido de unidades 1,2 vinílicas, pero manteniendo una alta proporción 1,4-*cis*. Respecto a la vía de polimerización aniónica, utilizando *n*-BuLi como iniciador, de ella se obtienen polibutadienos tanto lineales como radiales, aunque con un contenido medio de unidades 1,4-*cis*; así como también, permite la síntesis de copolímeros en bloques parcialmente aleatorizado también conocidos como tipo *tapered*.

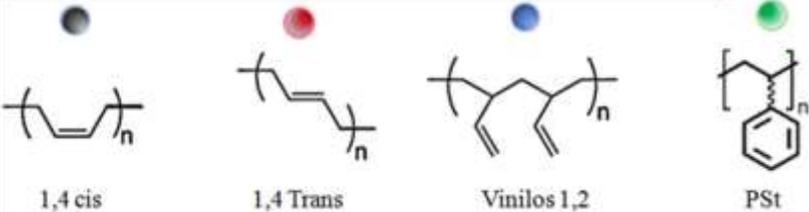
Estructura molecular	Características
<p data-bbox="516 281 764 306">Polibutadieno alto <i>cis</i></p>  <p data-bbox="354 426 932 451">Síntesis: Coordinación con catalizador de cobalto</p>	<p data-bbox="1070 270 1317 296">Mw = 691000 g/mol</p> <p data-bbox="1070 304 1203 329">PDI = 3.17</p> <p data-bbox="1070 338 1284 363">Estructura: Lineal</p> <p data-bbox="1070 371 1243 396">1,4-<i>cis</i> = 95 %</p> <p data-bbox="1070 405 1255 430">1,4-<i>trans</i> = 4 %</p> <p data-bbox="1070 438 1260 464">vinilo 1,2 = 1 %</p>
<p data-bbox="483 594 802 619">Polibutadieno semi alto <i>cis</i></p>  <p data-bbox="347 659 935 684">Síntesis: Coordinación con catalizador de vanadio</p>	<p data-bbox="1070 506 1317 531">Mw = 750000 g/mol</p> <p data-bbox="1070 539 1203 564">PDI = 2.03</p> <p data-bbox="1070 573 1284 598">Estructura: Lineal</p> <p data-bbox="1070 606 1243 632">1,4-<i>cis</i> = 88 %</p> <p data-bbox="1070 640 1255 665">1,4-<i>trans</i> = 1 %</p> <p data-bbox="1070 674 1276 699">vinilo 1,2 = 11 %</p>
<p data-bbox="464 747 821 772">Polibutadieno medio <i>cis</i> lineal</p>  <p data-bbox="464 898 821 924">Síntesis: Anionica con <i>n</i>-BuLi</p>	<p data-bbox="1070 741 1317 766">Mw = 627000 g/mol</p> <p data-bbox="1070 774 1203 800">PDI = 2.22</p> <p data-bbox="1070 808 1284 833">Estructura: Lineal</p> <p data-bbox="1070 842 1243 867">1,4-<i>cis</i> = 44 %</p> <p data-bbox="1070 875 1255 900">1,4-<i>trans</i> = 48 %</p> <p data-bbox="1070 909 1260 934">Vinilo 1,2 = 8 %</p>
<p data-bbox="464 976 821 1001">Polibutadieno medio <i>cis</i> radial</p>  <p data-bbox="464 1262 821 1287">Síntesis: Anionica con <i>n</i>-BuLi</p>	<p data-bbox="1070 1035 1317 1060">Mw = 468000 g/mol</p> <p data-bbox="1070 1068 1203 1094">PDI = 1.39</p> <p data-bbox="1070 1102 1284 1127">Estructura: Radial</p> <p data-bbox="1070 1136 1243 1161">1,4-<i>cis</i> = 44 %</p> <p data-bbox="1070 1169 1255 1194">1,4-<i>trans</i> = 49%</p> <p data-bbox="1070 1203 1260 1228">Vinilo 1,2 = 7 %</p>
<p data-bbox="443 1373 842 1398">Copolímero de estireno/butadieno</p>  <p data-bbox="464 1520 821 1545">Síntesis: Anionica con <i>n</i>-BuLi</p>	<p data-bbox="1070 1329 1317 1354">Mw = 405 000 g/mol</p> <p data-bbox="1070 1362 1203 1388">PDI = 1.11</p> <p data-bbox="1070 1396 1276 1421">Estructura: lineal</p> <p data-bbox="1070 1430 1271 1455">PSt total = 40 %</p> <p data-bbox="1070 1463 1284 1488">PSt bloque = 30%</p> <p data-bbox="1070 1497 1243 1522">1,4-<i>cis</i> = 44 %</p> <p data-bbox="1070 1530 1255 1556">1,4-<i>trans</i> = 48 %</p> <p data-bbox="1070 1564 1260 1589">Vinilo 1,2 = 8 %</p>
Donde	 <p data-bbox="574 1791 643 1816">1,4 cis</p> <p data-bbox="789 1791 883 1816">1,4 Trans</p> <p data-bbox="1016 1791 1127 1816">Vinilos 1,2</p> <p data-bbox="1276 1791 1317 1816">PSt</p>

Figura 7. Representación esquemática de los hules empleados en la síntesis de ABS.

6.2.2. Procedimiento para la síntesis de ABS

Para comenzar la síntesis de ABS primero se añadió al reactor las cantidades de los reactivos establecidas en la Tabla 2, dejando disolver el hule en la mezcla de monómeros y disolvente por una noche. Para la síntesis de ABS, primero se llevó a cabo la etapa de precalentamiento donde la temperatura del reactor se aumentó a 90 °C con una velocidad de agitación de 80 rpm. Al llegar a una temperatura de 80 °C en el reactor, se tomó una muestra con el fin de determinar la conversión inicial, y se procedió a incorporar el iniciador y el agente de transferencia de cadena para dar inicio a la polimerización por radicales libres. La conversión fue medida periódicamente hasta obtener un valor del 30 %, en la que se estima ya ha ocurrido la inversión de fases. Al llegar al 30 % de conversión, se aumentó la temperatura del reactor a 120 °C y se disminuyó la velocidad de agitación a 50 rpm; esto dio inicio a la segunda etapa, de igual forma la conversión fue medida hasta llegar a un 45 %, donde fue adicionado más agente de transferencia de cadena y estearato de zinc para mejorar la fluidez del sistema de reacción. Para finalizar, en la tercera etapa la temperatura del reactor se aumentó hasta 140°C con el fin de incrementar la conversión, preferentemente de manera térmica y se redujo la velocidad de agitación hasta 30 rpm. En esta etapa se trabajó hasta una conversión en el orden del 92-94 % para posteriormente pasar el producto al devolatilizador. Es importante mencionar que la disminución en la velocidad de agitación obedece al cambio de reactor o etapa que se está emulando y se hace para preservar la morfología generada en la inversión de fases (ver Figura 7).

6.2.3. Proceso de devolatilización

El proceso se llevó a cabo en un devolatilizador de acero inoxidable con capacidad de 1 galón. El vaso se calentó con una resistencia eléctrica hasta una temperatura de 250°C. El tiempo de residencia de la melaza en el devolatilizador fue de 1 h y 20 min donde el monómero y el solvente liberado es succionado por una bomba de vacío a una presión de -15 mmHg. Una vez terminado el proceso de devolatilización el producto es extraído mediante la aplicación de presión (10 psi de N₂).

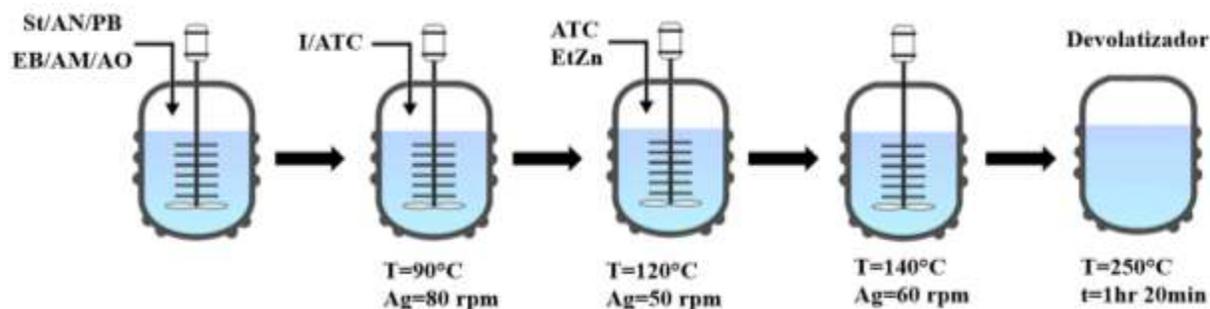


Figura 8. Representación del sistema de los diferentes reactores emulados con sus respectivas condiciones.

6.3. Caracterización

6.3.1. Conversión

Para el cálculo de la conversión, se extrajo mezcla reaccionante en un tiempo determinado del reactor depositándolo en una charola de aluminio para obtener el peso húmedo. Después, se diluyó la muestra con tolueno y se secó en una parrilla de calentamiento. Finalmente, se pesó la muestra seca y con los valores de la muestra húmeda y la muestra seca se calculó la conversión de polímero de la siguiente manera.

$$\text{Conversión de polímero} = \frac{\text{muestra seca} - [\text{muestra húmeda} * \%H]}{\text{muestra húmeda} * \%SAN}$$

Donde % H es el porcentaje en masa de hule al inicio y % SAN es el porcentaje en masa de los monómeros al inicio.

6.3.2. Medición de la inversión de fases

Para identificar el punto de inversión de fases, se tomaron muestras del reactor periódicamente y una parte del material recolectado fue polimerizado estáticamente en un vaso de acero inoxidable con agua destilada a una temperatura de 150°C y una presión de 50 psi por un tiempo de 18 h. Las muestras obtenidas se cortaron con un ultra micrótopo genérico para ver la evolución de la morfología mediante microscopía electrónica de

transmisión (TEM), (ver más adelante los detalles del análisis). La otra parte del material fue utilizado para evaluar el cambio de la viscosidad respecto a la conversión. Las muestras fueron analizadas en un viscosímetro rotatorio modelo MCR-50 marca Anton Paar utilizando una configuración de cono-plato, a temperatura ambiente cambiando la frecuencia de 10-1000 1/s para las mezclas más diluidas y de 0.1- 1000 1/s para las mezclas viscosas.

6.3.3. Análisis termogravimétrico

Se realizaron pruebas de análisis termogravimétrico (TGA) con el fin de cuantificar los componentes volátiles. Para esta prueba se utilizó un equipo TA instrument modelo Q-500 bajo la norma ASTM E-1181 utilizando un peso de muestra de entre 4 y 10 mg; variando la temperatura de 25°C hasta 800°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmosfera de oxígeno y nitrógeno.

6.3.4. Análisis del contenido de gel y SAN libre

Para separar la parte elastomérica del SAN libre, primero se pesó 1g de muestra inyectada de ABS y se puso en contacto con 20 mL de acetona [40]. Después la muestra fue centrifugada a una velocidad de 20000 rpm, a una temperatura de -20°C y un tiempo de 1 h 30 min, separando así la fase insoluble de la soluble.

Análisis de la fase soluble. – La parte soluble fue vertida en un frasco de vidrio para poder ser precipitada con metanol. De esta muestra, se pesó de 5 a 10 mg y después se diluyó con la misma cantidad en mL de THF esta solución filtrada con una malla de 0.25 μm , fue analizada por la técnica de GPC para poder obtener la distribución de pesos moleculares de la matriz de PSAN.

Análisis de la fase insoluble. – De la parte insoluble fue obtenido el contenido de gel, el índice de hinchamiento y el grado de injerto de PSAN en el hule. Esto se realizó mediante el secado de las muestras centrifugadas previamente pesadas en una estufa a una temperatura de 60°C, obteniéndose así el peso de la muestra húmeda (el peso de la muestra antes de ser

introducidas al horno) y el peso seco. Los valores de las pruebas de gel fueron obtenidos mediante las siguientes ecuaciones.

$$\text{Contenido de gel} = \frac{\text{g muestra seca}}{\text{g muestra inicial}} * 100$$

$$\text{Indice de hinchamiento} = \frac{\text{g muestra húmeda}}{\text{g muestra seca}}$$

$$\text{Grado de injerto} = \frac{\text{Contenido de gel} - \%PB}{\%PB} * 100$$

En donde él %PB representa la concentración de polibutadieno presente considerando la cantidad de monómeros y hule.

6.3.5. Análisis del índice de fluidez

El flujo del material fue analizado mediante pruebas de índice de fluidez aplicando la norma ASTM-NOM-1238 en un plastómetro marca Dynisco, modelo 242511C, aplicando condiciones de temperatura de 220 °C, tiempo de corte de 10 s con 6 cortes y una pesa de 10 kg.

6.3.6 Pruebas mecánicas

El análisis de las propiedades mecánicas del material se llevó a cabo a través de pruebas de esfuerzos a la tensión e impacto Izod, de acuerdo con los estándares ASTM D-638 y 256-10 respectivamente. Para la realización de estas pruebas, el material sintetizado fue moldeado por inyección bajo las condiciones establecidas en la Tabla 4. Después el material fue almacenado en un cuarto de acondicionamiento a temperatura ambiente y 15% de humedad controlada, para posteriormente ser sometido a diferentes pruebas mecánicas.

Tabla 4. *Condiciones del proceso de inyección de ABS.*

Condición	
Perfil de temperatura (°C)	240/ 240/ 220/ 200
Temperatura de inyección (°C)	240°C
Presión de inyección (bar)	110/ 90/80
Presión de sostenimiento	60/ 35
Tiempo de inyección (s)	25
Tiempo de enfriamiento (s)	19
Velocidad de husillo (rpm)	90
Temperatura del molde (°C)	50

Prueba de resistencia al impacto. - Las probetas obtenidas fueron sometidas al estudio de resistencia al impacto bajo la norma ASTM D-256-10. Las pruebas realizadas fueron de tipo Izod, con muesca en las probetas, en un equipo de marca CSI modelo CS147D 149.

Pruebas de Tensión-Elongación. - Las pruebas de resistencia tensil se realizaron en un equipo universal marca Instron modelo 4301, de acuerdo con la norma ASTM D-638. En donde también se obtuvo el módulo de Young con la pendiente de la curva esfuerzo-deformación.

Pruebas de DMA. - Se realizaron en un equipo marca TA instrument modelo Q-800 bajo las condiciones de 1 Hz de frecuencia, entre las temperaturas de -130°C a 150°C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min

6.3.7. Análisis morfológico

Para el análisis de la morfología, los diferentes ABS's fueron cortados en un ultramicrotomo en condiciones criogénicas con una cuchilla de diamante a una temperatura de -48°C y un grosor de corte de 90 nm. En seguida, las muestras fueron teñidas con tetraóxido de osmio. Finalmente se utilizó un microscopio electrónico de transmisión para observar el desarrollo morfológico.

7. Análisis y discusión de resultados

7.1. Síntesis de ABS mediante un proceso masa-masa

En las Figuras 9-11, se presenta la evolución de la conversión y el comportamiento de la temperatura con respecto al tiempo de reacción durante la síntesis de los diferentes ABS. Como se describió previamente en la sección experimental, la síntesis de los diferentes ABS fue dividida en tres diferentes etapas que emulaban tres reactores de polimerización tipo torre, cada uno operando a diferente velocidad de agitación. Se observa en general, que durante la primera etapa de reacción la cual opera a una velocidad de agitación de 80 rpm, una temperatura de 90°C y un tiempo de 180 min, se alcanza una conversión de monómero cercana al 30%, la cual asegura la ocurrencia de la inversión de fases. Después, en la segunda etapa de polimerización de duración cercana a los 90 min y temperatura de 120°C, la conversión aumenta hasta aproximadamente 65%, en donde la agitación se disminuye hasta 50 rpm. Finalmente, y a través de un aumento marcado de temperatura hasta 140°C y 90 min de polimerización, la conversión llega hasta un 92-94%, en donde la principal aportación para el aumento de conversión es vía polimerización térmica. En esta última etapa el sistema de reacción cuenta con una agitación de 30 rpm. Es importante mencionar que la disminución en la agitación en las distintas zonas o etapas de reacción obedece al aumento de la viscosidad y fundamentalmente también para preservar la morfología generada en la inversión de fases. Asimismo, y de acuerdo con las distintas graficas de conversión en la Figura 12 y temperatura vs tiempo de reacción de los distintos ABS sintetizados (Figuras 9-11) se puede apreciar que no existe variación significativa entre ellos, de manera que se cuenta con un proceso de síntesis controlado y reproducible. Posterior a la tercer etapa masa, el producto fue transferido a un sistema de devolatilización, a una presión de 10 psi, en el cual mediante la aplicación de vacío a 250°C durante 80 min se trató de eliminar la mayor cantidad de compuestos volátiles.

En la Tabla 5, se muestra la pérdida en peso a 160°C obtenida a partir de análisis termogravimétrico (TGA), en este caso se considera que las temperatura de evaporación de los monómeros y del solvente utilizados es inferior a 160°C (estireno = 145°C, acrilonitrilo = 77°C y etil benceno = 136°C), de manera que las pérdidas en peso observadas con un intervalo de 0.32-0.57 para una temperatura de 160°C, permiten evaluar de manera

satisfactoria el desempeño final de los ABS dejando a un lado posibles efectos de plastificación por parte de monómero residual o solvente.

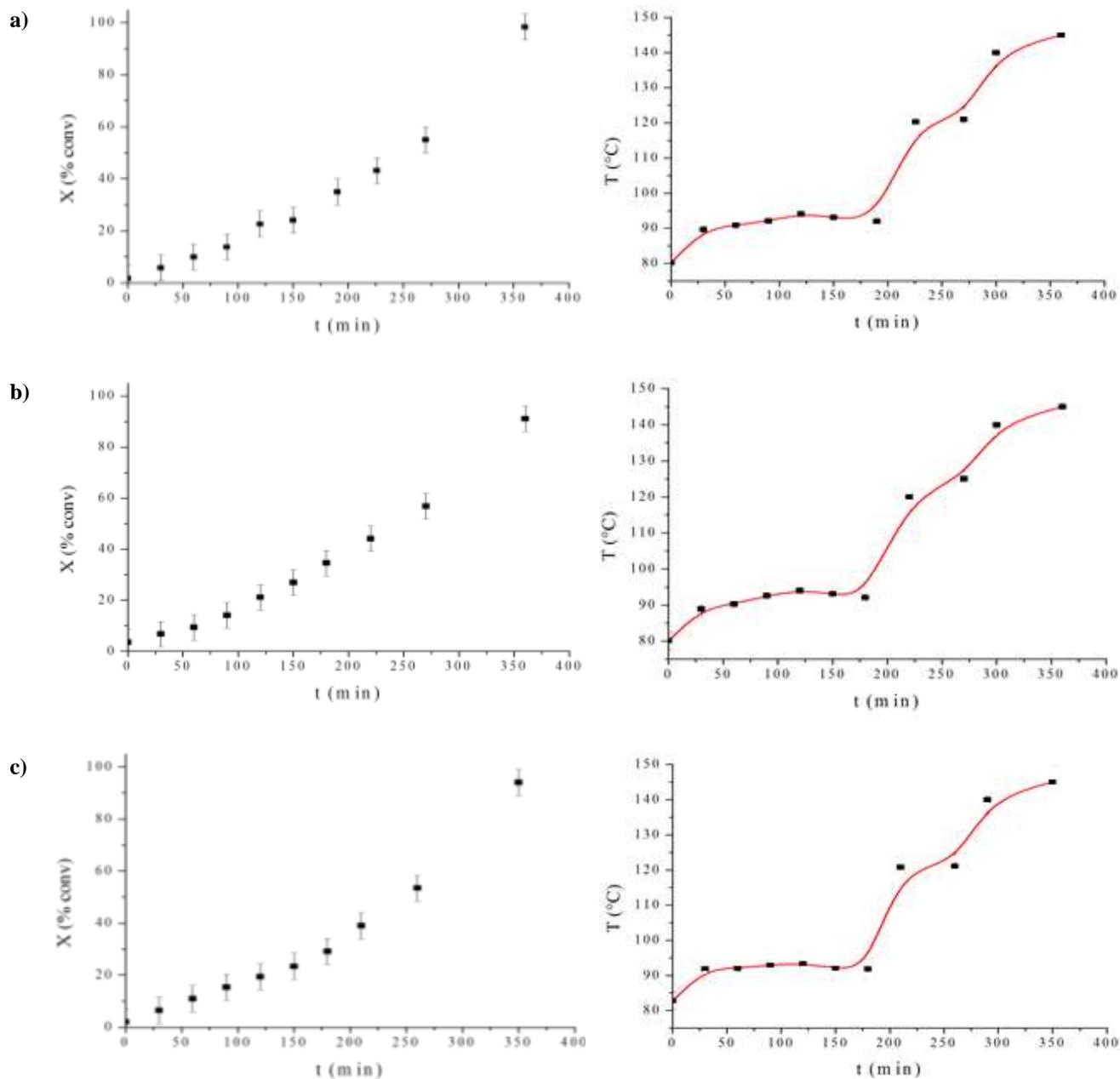


Figura 9. Evolución de la conversión y temperatura en función del tiempo de reacción en la síntesis de a) ABS-1, b) ABS-2 y c) ABS-3.

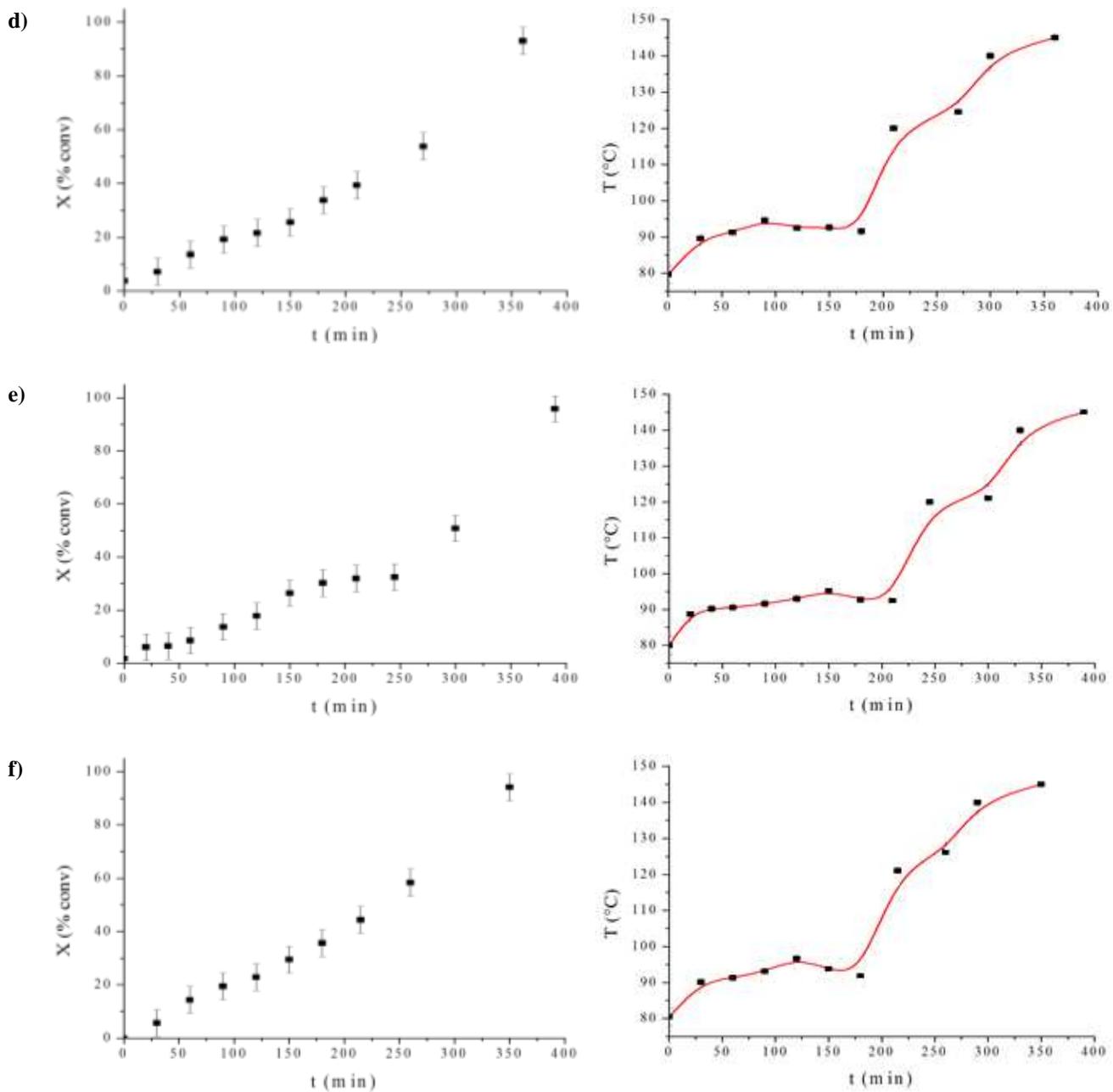


Figura 10. Evolución de la conversión y temperatura en función del tiempo de reacción en la síntesis de a) ABS-4, b) ABS-5 y c) ABS-6.

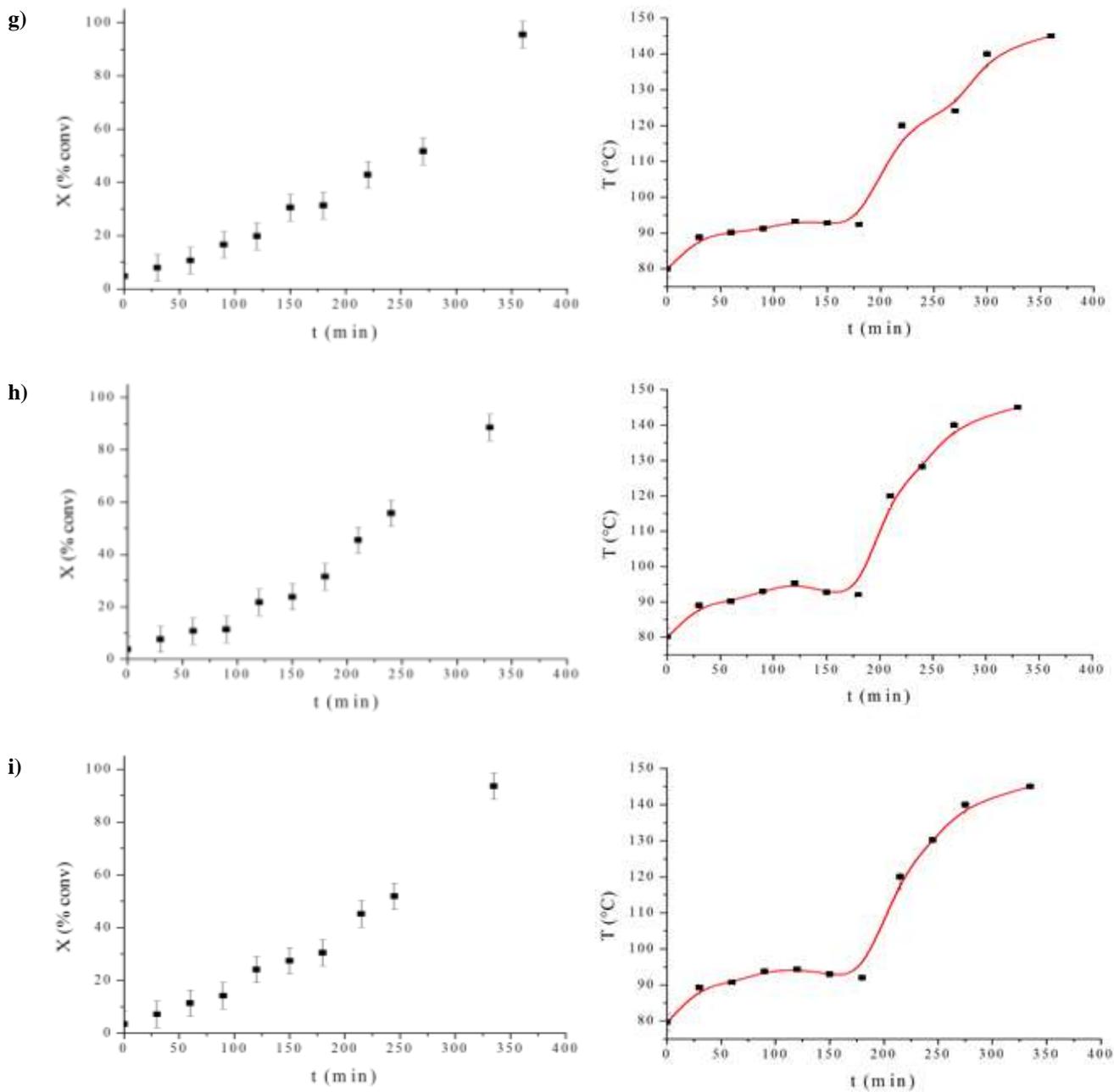


Figura 11. Evolución de la conversión y temperatura en función del tiempo de reacción en la síntesis de a) ABS-7, b) ABS-8 y c) ABS-9.

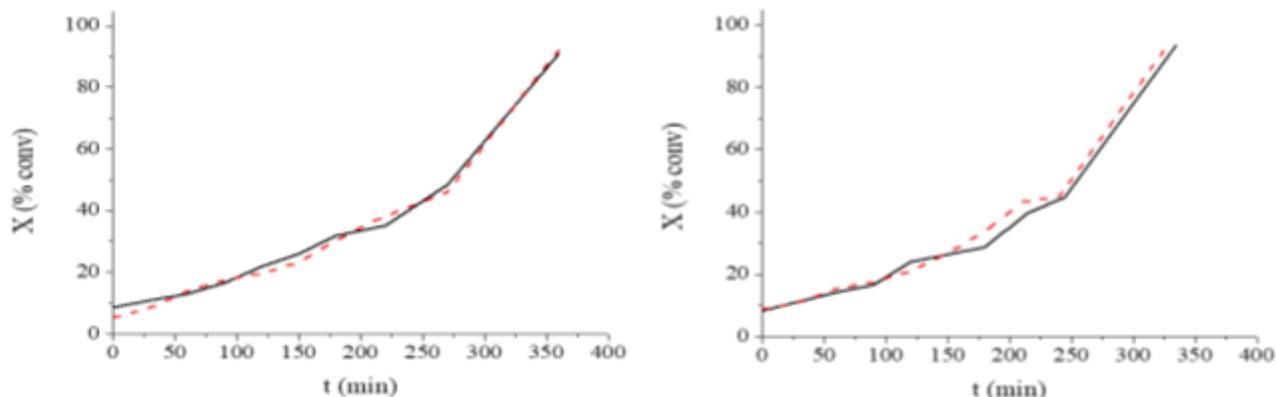


Figura 12. Comparación entre las reacciones del cuadro de diseño (línea negra) y la reacción replica (línea punteada roja) del ABS-2 y ABS-9.

Tabla 5. Pérdida de peso a 160°C de los ABS's sintetizados.

Muestra	Pérdida de peso a T=160°C %
ABS-1	0.57
ABS-2	0.41
ABS-3	0.38
ABS-4	0.32
ABS-5	0.54
ABS-6	0.36
ABS-7	0.41
ABS-8	0.48
ABS-9	0.33

7.2. Efecto del tipo de hule y sistema de hules empleados en la morfología y características de ABS obtenidos mediante el proceso masa-masa.

En las Figuras 13-15, se muestra el desarrollo morfológico de las muestras ABS-3, ABS-5 y ABS-8. En ellas, se utilizaron el PB semi alto *cis*, copolímero SBR y mezcla 50/50 % p/p de PB semi alto *cis*/copolímero SBR respectivamente. Durante el desarrollo de la morfología, en los tres casos se puede apreciar una separación de fases en donde la región blanca representa la fase de SAN/PSAN y la fase oscura representa la fase SAN/hule. [21] En general, se encuentra reportado que el tamaño y forma de las partículas dispersas de hule dependerán de la tensión interfacial entre la fase hulosa y la fase de PSAN, así como de la

relación de viscosidades entre las dos fases. [41] Por su parte, la compatibilidad o estabilidad entre ambas fases depende fuertemente de los injertos de PSAN sobre el hule, lo cual puede promover dispersiones más homogéneas de las partículas de hule en la matriz de PSAN.

Ahora bien, en los tres casos, la inversión de fases procede en el la zona o etapa de reacción 1, la cual opera a una agitación de 80 rpm. Se puede apreciar en general que, en los tres casos previamente a la inversión de fases, se presenta un desarrollo morfológico altamente deformado o elongado, el cual eventualmente, deriva en la dispersión de las partículas con múltiples oclusiones, claramente de mayor tamaño en el caso de emplear el PB semi alto *cis*. Por otro lado, se puede notar claramente que el PB semi alto *cis* (ABS-3), Figura 13, exhibe una inversión de fases completa en $X = 29.19\%$, mientras que en caso de utilizar el SBR (ABS-5), Figura 14, la IF requiere de una mayor conversión $> 31.21\%$ para que se consolide el proceso. Este hecho se puede explicar, teniendo en cuenta que el segmento de poliestireno en el copolímero SBR al ser compatible con el PSAN [23], desde un inicio provoca un mayor requerimiento de formación de PSAN para que tenga lugar el proceso de separación de fases. Después, en el periodo de la inversión de fases, la fase hulosa formada por el SBR-g-PSAN, requerirá por consiguiente también de una mayor cantidad de PSAN (mayor conversión) para que ocurra la inversión de fases. Cuando se emplea la mezcla 50/50 de PB semi alto *cis*/copolímero SBR respectivamente, Figura 15, la inversión de fases ocurre en una conversión intermedia presentando un tamaño de morfología mayor a la exhibida por el copolímero SBR, pero menor a la aportada por el PB semi alto *cis*. Es importante mencionar que las morfologías generadas en la IF tanto por en el ABS-3 como por el ABS-8 tienden a disminuir en tamaño comparándolas con la morfología de producto final, mientras que la correspondiente al ABS-5, se mantiene en términos generales. En este sentido, se ha sugerido que a pesar de la existencia de una barrera entre las fases promovida por la reacción de injerto de PSAN sobre el hule, se puede presentar la transferencia de especies [42] cuando la estabilidad entre dichas fases no es tan marcada, causando incluso la expulsión de PSAN ocluido, con lo cual puede disminuir el tamaño de partícula. En el caso del bloque de PS en el SBR, éste potencializa la barrera interfacial, conjuntamente con la reacción de injerto, estabilizando de sobremanera las fases por lo que el tamaño prevalece.

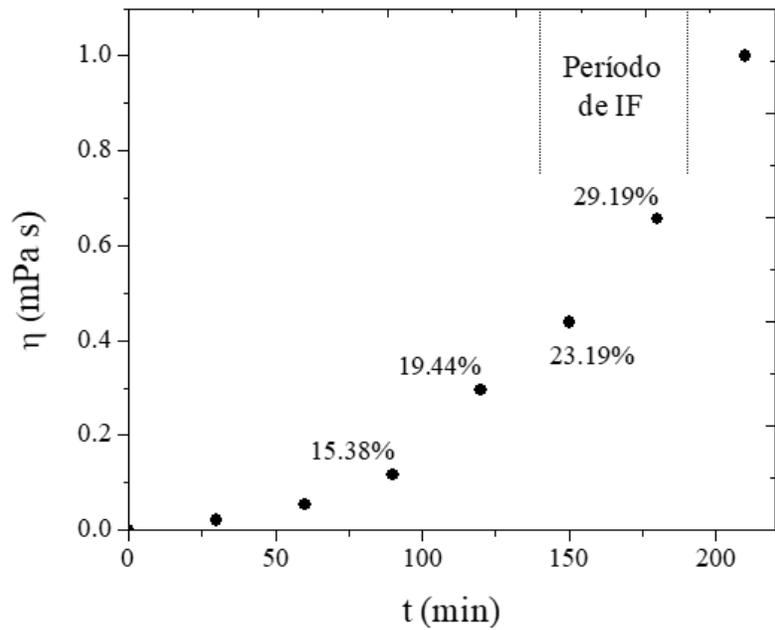
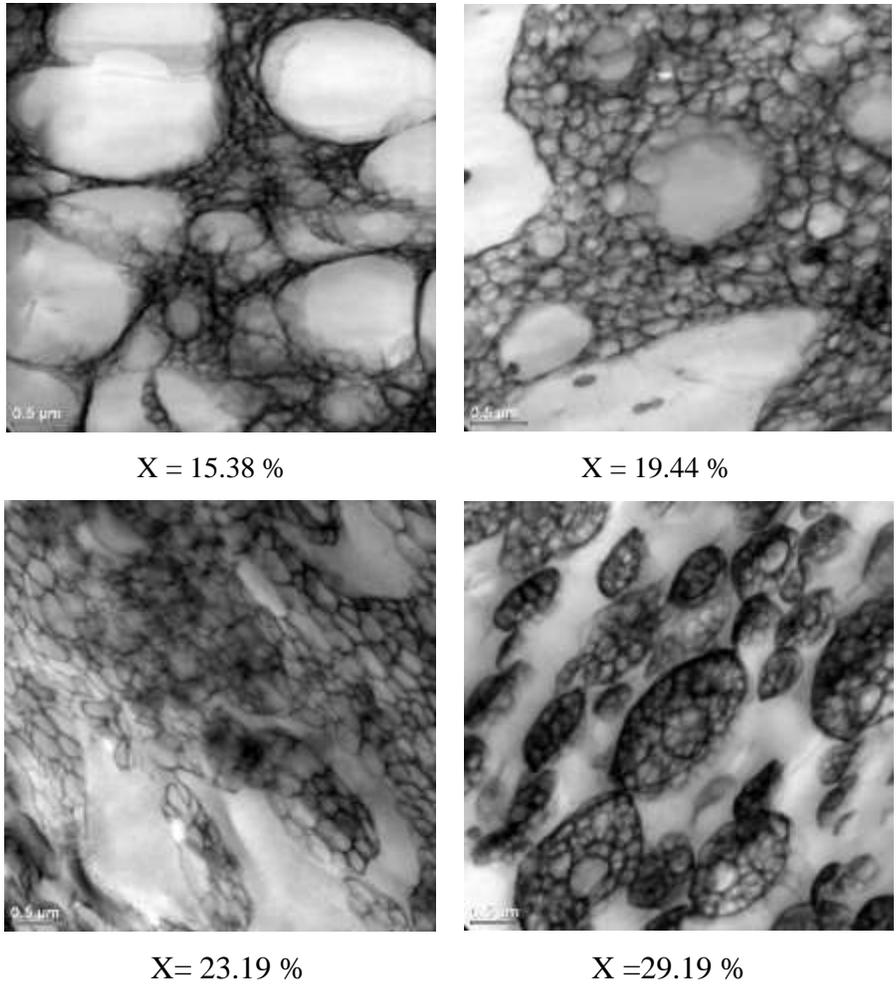
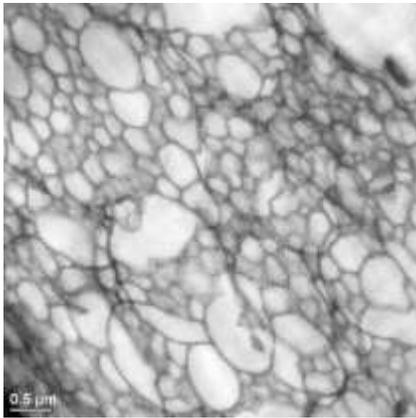
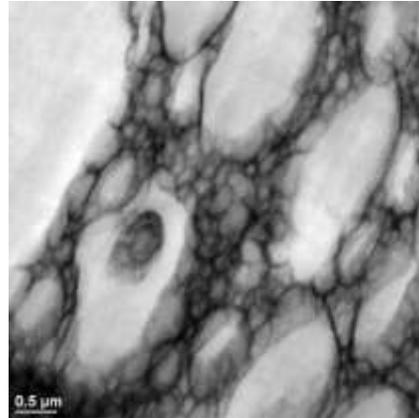


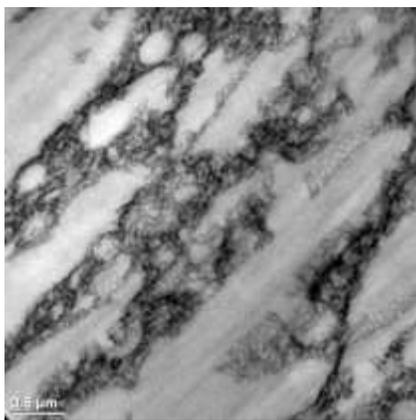
Figura 13. Evolución de la morfología a 5000X respecto a la conversión hasta el punto de IF y comportamiento de la viscosidad en función del tiempo de reacción durante la síntesis de ABS-3.



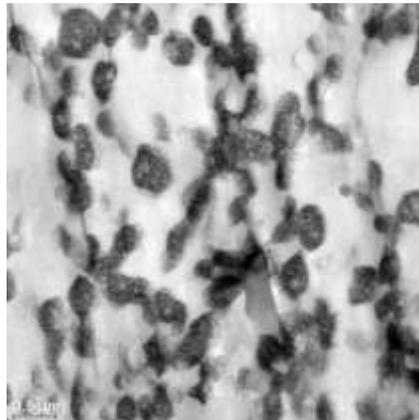
X = 13.66 %



X = 17.751 %



X = 26.39 %



X = 30.21 %

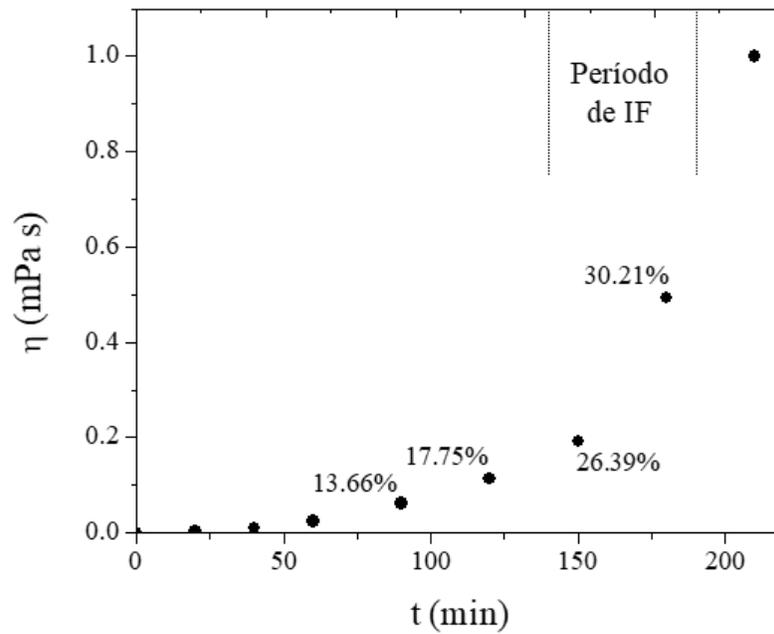
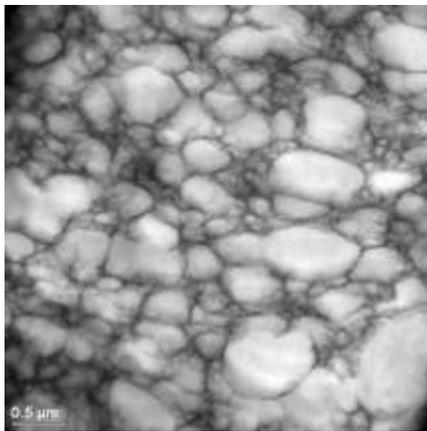
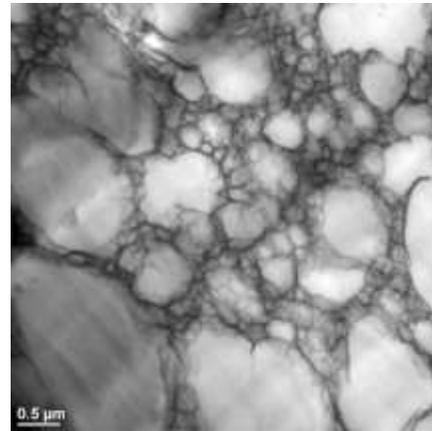


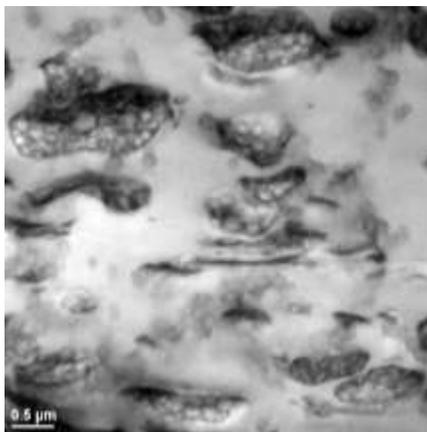
Figura 14. Evolución de la morfología a 5000X respecto a la conversión hasta el punto de IF y comportamiento de la viscosidad en función del tiempo de reacción durante la síntesis de ABS-5.



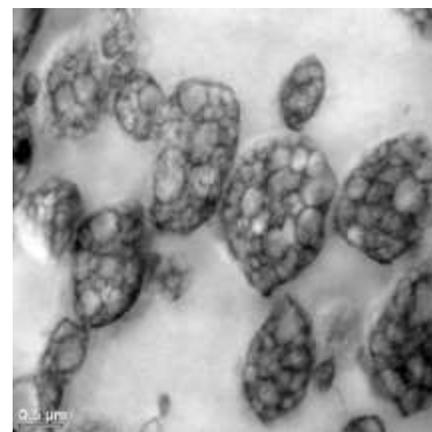
X = 11.39 %



X = 21.79 %



X = 23.39 %



X = 31.50 %

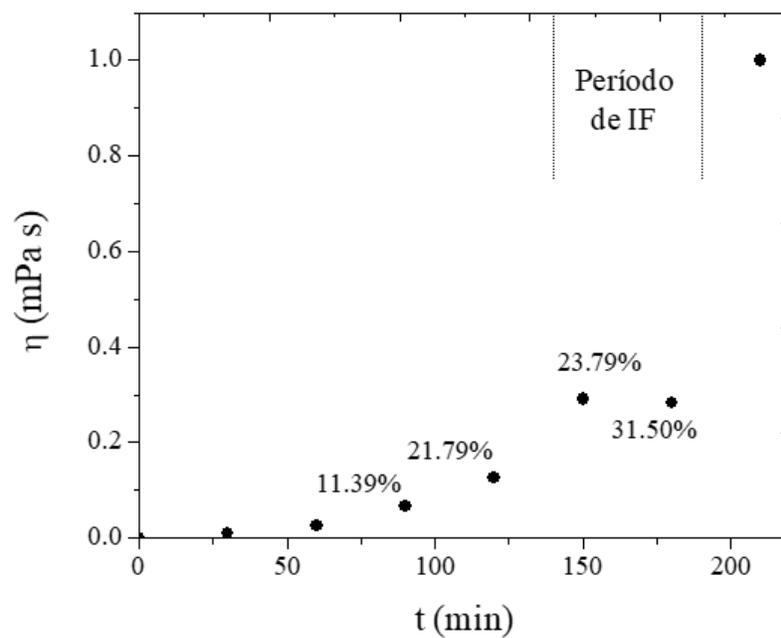


Figura 15. Evolución de la morfología a 5000X respecto a la conversión hasta el punto de IF y comportamiento de la viscosidad en función del tiempo de reacción durante la síntesis de ABS-8.

Por otro lado, en las Figuras 16-24, se muestra la morfología final de los ABS's sintetizados empleando los distintos hules mencionados previamente (PB medio *cis* radial, PB medio *cis* lineal, PB semi alto *cis*, PB alto *cis* y copolímero SBR, así como mezclas 50/50 entre ellos con el copolímero SBR). Si bien se puede apreciar en todos los ABS's morfologías de diferentes tamaños, existe un común denominador entre ellos asociado a la presencia de morfologías con oclusiones múltiples, inclusive en el caso del ABS-5 obtenido empleando el copolímero SBR, en donde comúnmente se obtienen morfologías del tipo “*core-shell*” en polímero estirenicos (HIPS) [6].

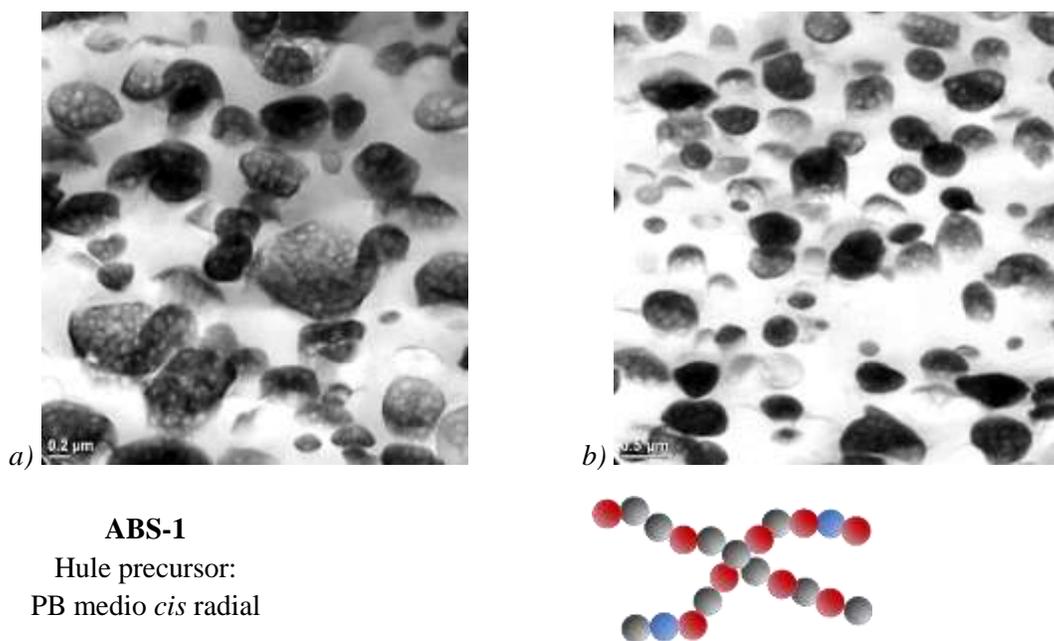
Particularmente, se puede apreciar que tanto con el PB medio *cis* radial como con el PB medio *cis* lineal (Figuras 16 y 17 respectivamente), se obtienen morfologías en el orden de 0.5 μm , a pesar de que el M_w del PB medio *cis* lineal, es considerablemente mayor. Al respecto, se ha reportado que los hules medio *cis*, sintetizados vía aniónica son altamente susceptibles a ser injertados durante la síntesis de resinas estirénicas modificadas con hule.[21] Esto indica que el PB medio *cis* lineal, aun cuando presenta un mayor M_w , tiende a ser mayormente injertado en comparación con el PB medio *cis* radial, el cual a pesar de su menor M_w , se sugiere tiende a sufrir menos reacciones de injerto por el impedimento estérico de la estructura radial conduciendo a morfologías semejantes a las obtenidas por el PB medio *cis* lineal.

En el caso de los PB semi alto *cis* y PB alto *cis* (Figuras 18 y 19 respectivamente), ambos dan como resultado ABS's con morfologías de mayor tamaño, 1.34 y 1.55 μm respectivamente. Estos polibutadienos presentan una elevada microestructura 1,4 *cis*, la cual se ha reportado es poco susceptible para la consolidación de la reacción de injerto, por ello el PB alto *cis*, presenta la morfología de mayor tamaño. [21] No obstante, el PB semi alto *cis* al presentar un 11 % de estructuras vinílicas se esperaría que mantuviera un compromiso favorable hacia la reacción de injerto.

Finalmente, el empleo del copolímero SBR conduce al ABS-5 (Figura 20), el cual contiene la morfología con el menor tamaño. Este comportamiento se atribuye a dos efectos, i) la parte polibutadiénica del SBR mantiene esencialmente la misma proporción de microestructura que el PB medio *cis* lineal, con lo cual la reacción de injerto se favorece ampliamente y ii) el bloque de PS al ser compatible hacia el copolímero de PSAN formado

durante la síntesis del ABS, tiende a disminuir la tensión interfacial. Así, ambas contribuciones son el resultado de morfologías con un tamaño cercano a las 0.4 μm .

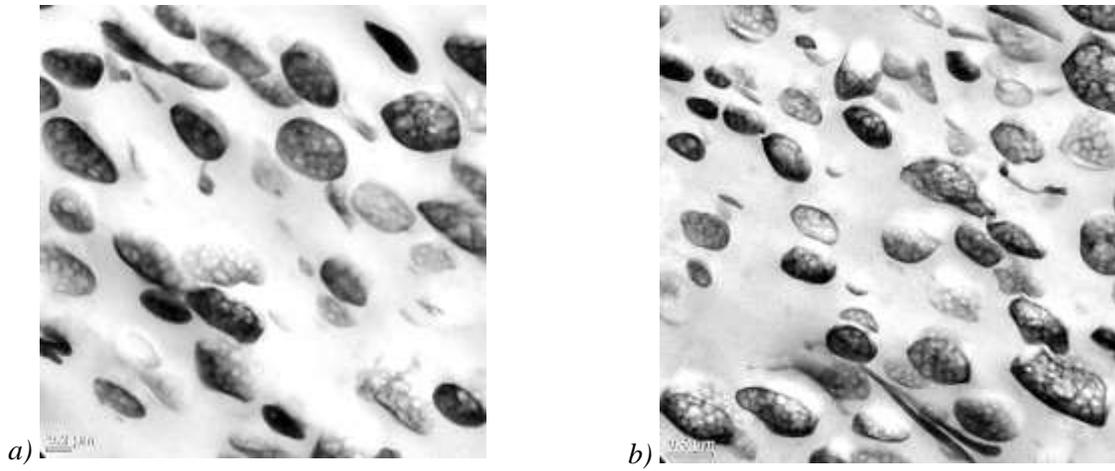
En los casos donde se utilizaron las mezclas 50/50 de polibutadienos con el copolímero SBR (Figuras 21-24), los ABS's presentaron tamaños de morfología inferiores respecto a los ABS's sintetizados únicamente con los polibutadienos; en estos casos, el copolímero SBR participó como agente interfacial reduciendo la tensión entre las fases. Para corroborar lo anteriormente expuesto, se intentó inicialmente asociar el valor del grado de injerto obtenido con el análisis de la morfología del producto final, sin embargo, como se puede observar en la Tabla 6, prácticamente todos los valores son del mismo orden, lo cual se explica teniendo en cuenta que el grado de injerto del producto final considera al PSAN injertado + PSAN ocluido. De manera que un valor elevado de GI puede estar vinculado a una elevada cantidad de PSAN ocluido y no necesariamente al PSAN injertado.



ABS-1

Hule precursor:
PB medio *cis* radial

Figura 16. Morfología de producto final del ABS-1: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.

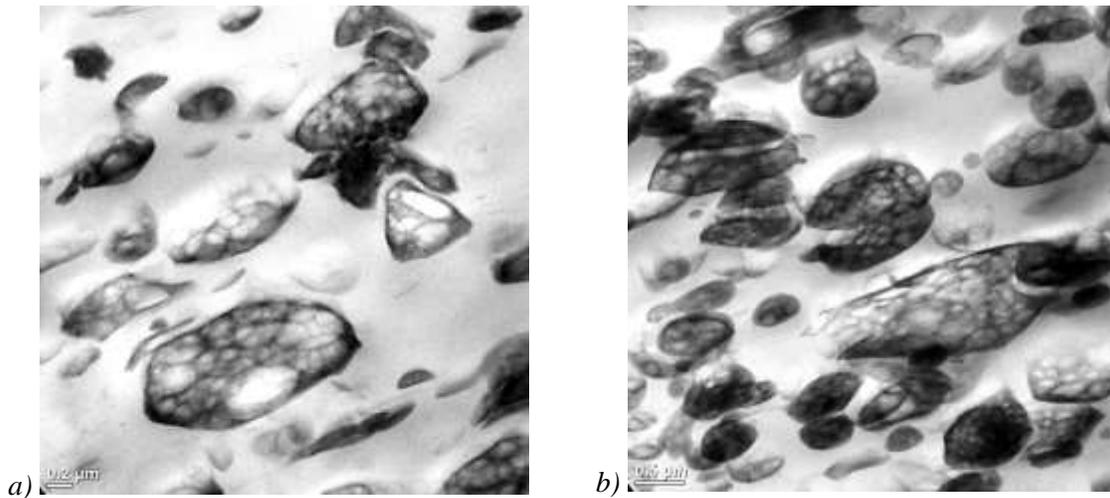


ABS-2

Hule precursor:
PB medio *cis* lineal



Figura 17. Morfología de producto final del ABS-2: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.

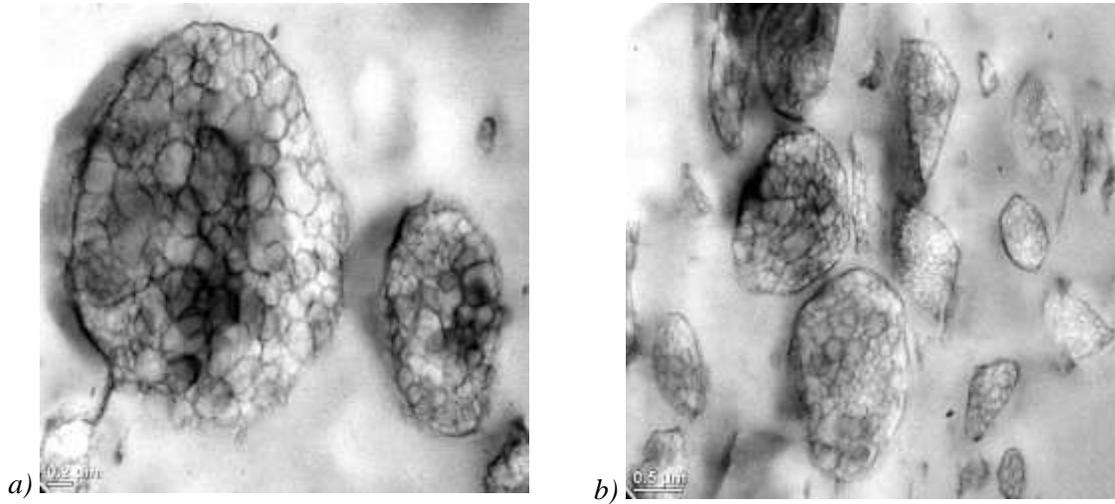


ABS-3

Hule precursor:
PB semi alto *cis* lineal



Figura 18. Morfología de producto final del ABS-3: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.

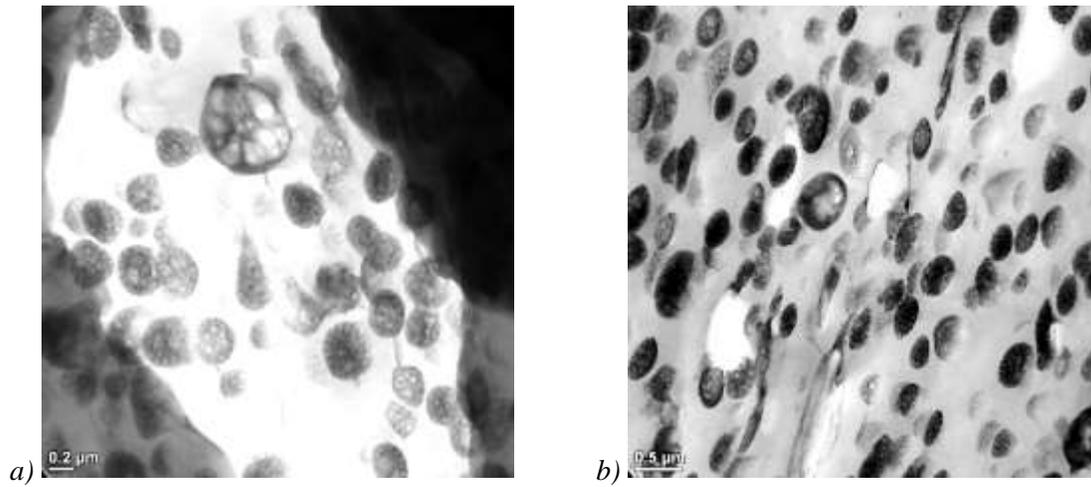


ABS-4

Hule precursor:
PB alto cis lineal



Figura 19. Morfología de producto final del ABS-4: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.

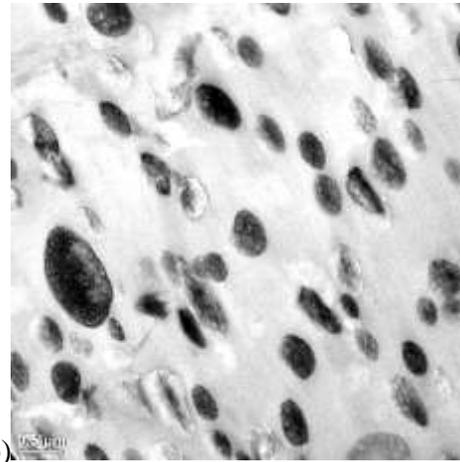
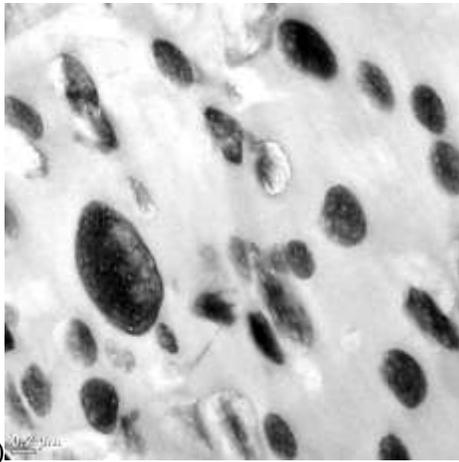


ABS-5

Hule precursor
Copolímero SBR



Figura 20. Morfología de producto final del ABS-5: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.



a)

b)

ABS-6

Hules precursores 50/50:
PB medio *cis* radial
+
Copolímero SBR

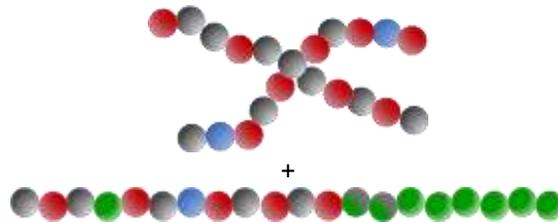
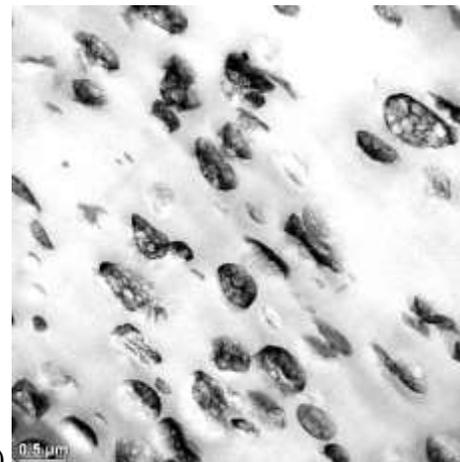
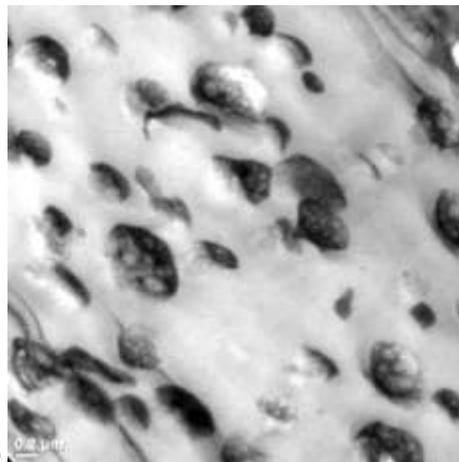


Figura 21. Morfología de producto final del ABS-6: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.



a)

b)

ABS-7

Hules precursores 50/50:
PB medio *cis* lineal
+
Copolímero SBR

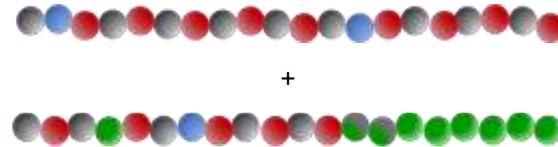
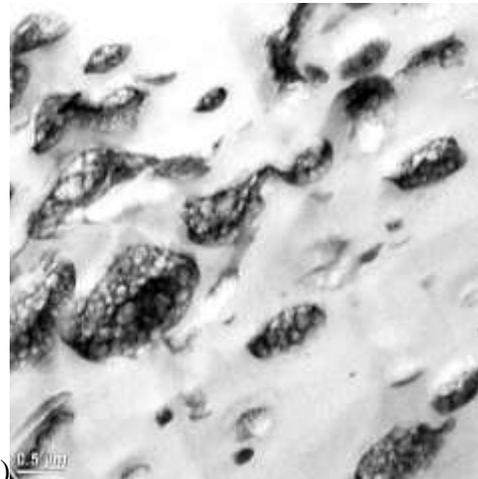
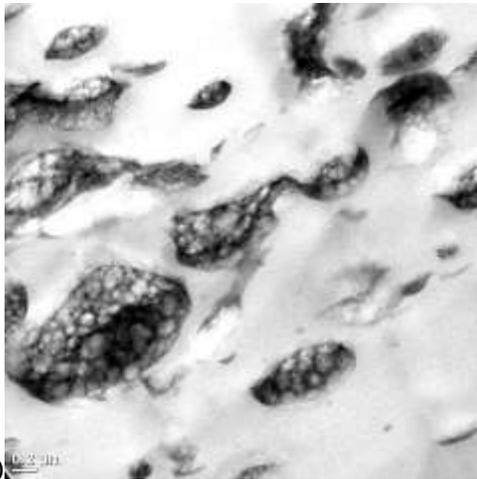


Figura 22. Morfología de producto final del ABS-7: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.



a)

b)

ABS-8

Hules precursores 50/50:

PB semi alto *cis* lineal

+

Copolímero SBR

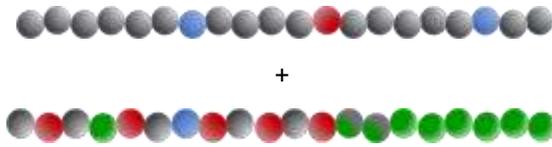
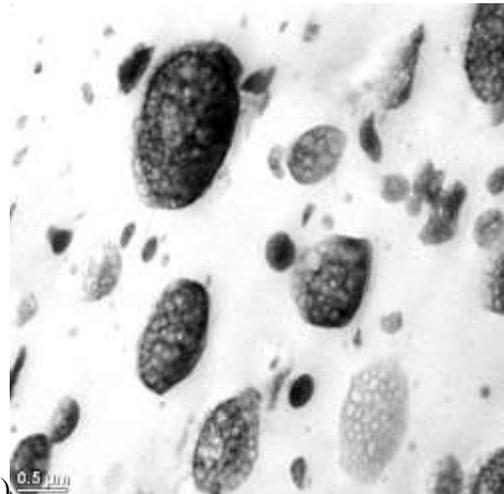
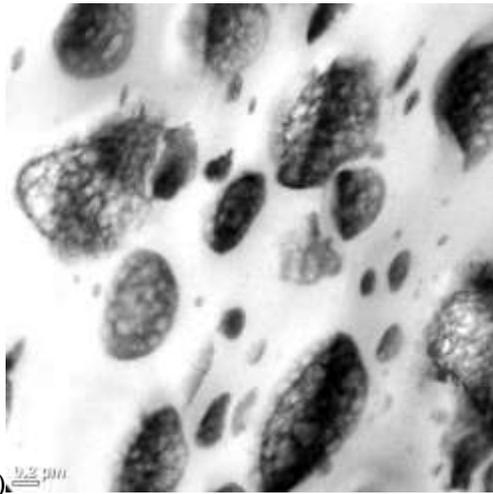


Figura 23. Morfología de producto final del ABS-8: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.



a)

b)

ABS-9

Hules precursores 50/50:

PB alto *cis* lineal

+

Copolímero SBR

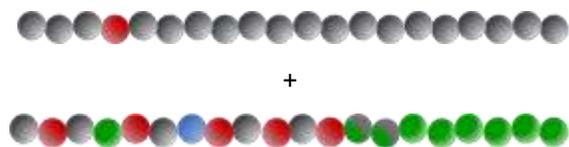


Figura 24. Morfología de producto final del ABS-9: Magnificación en aumentos a) 10000 y b) 5000.

En relación al análisis de las distintas características de la fase dispersa, así como de la matriz de PSAN, se pueden observar algunos cambios entre los diferentes ABS's sintetizados, por ejemplo, se muestra un incremento de contenido de gel (CG) y grado de injerto (GI) conforme aumenta el contenido de configuraciones del tipo *cis* en las moléculas de hule, esto debido a que se presenta un tamaño de partícula mayor, la cual es capaz de ocluir una mayor cantidad de PSAN. Por su parte, se puede notar también que el ABS-5 donde se utilizó el copolímero SBR presentó un menor CG y GI, esto debido a la reducción de unidades butadiénicas en el hule, ya que se ha reportado que el PB tiende a injertarse preferentemente debido al doble enlace presente en las cadenas del elastómero y a los átomos de hidrógenos hábiles [43]. En cuanto al índice de hinchamiento, el cual se encuentra relacionado con la densidad de entrecruzamiento del hule, [6] en los resultados obtenidos de los ABS's sintetizados no se observa una gran diferencia entre los IH a excepción del ABS-1 y ABS-5, esto puede ser debido a que este hule presenta ramificaciones lo que provocará espacios entre las cadenas aminorando así la capacidad de entrecruzarse.

En relación con la distribución de pesos moleculares, no se encontró alguna relación respecto al hule empleado. Los pesos moleculares promedio en peso obtenidos fueron en el orden de 163300-222000 g/mol dentro de una polidispersidad muy similar alrededor de 3.

Tabla 6. Características de la fase de hule y matriz de PSAN de los ABS's sintetizados.

Muestra	Mw (g/mol)	PD	CG (%)	IH	GI (%)	Φ (Fracción volumen)	Dpp (nm)
ABS-1	215 400	3.0	16.51	4.59	129.29	0.34	398.93
ABS-2	193 100	2.8	16.88	4.20	134.49	0.34	381.93
ABS-3	216 800	2.9	17.06	4.17	137.01	0.76	506.17
ABS-4	173 900	2.9	17.95	4.04	149.31	0.63	736.52
ABS-5	218 900	2.9	16.11	4.90	123.78	0.34	322.91
ABS-6	222 200	3.0	16.49	4.06	128.98	0.25	381.97
ABS-7	188 200	2.9	18.84	4.16	161.64	0.24	362.53
ABS-8	163 600	2.7	18.01	3.90	150.12	0.3	386.84
ABS-9	182 200	2.9	17.22	4.06	139.22	0.41	488.64

Mw=Peso molecular en peso; PD=Polidispersidad; CG=Contenido de gel; IH=Índice de hinchamiento; GI=Grado de injerto; Dpp=Diámetro de partícula promedio.

7.3. Comportamiento dinámico mecánico de los ABS

En las Figuras 25 y 26 se muestra el comportamiento dinámico mecánico de los distintos ABS's sintetizados, en ellas aparecen los módulos de almacenamiento (E') y de pérdida (E'') en función de la temperatura. Se puede observar en todas las gráficas comportamientos semejantes. Es decir, a bajas temperaturas (entre -66 y -87°C) se presenta una relajación importante que se asocia con la temperatura de transición vítrea de la fase del hule, esta relajación provoca una marcada disminución en el módulo de almacenamiento. Posteriormente y conforme se sigue aumentando la temperatura, se vuelve a presentar otra relajación de un rango amplio, pero ahora a elevadas temperaturas (entre 104 y 110°C), y en este caso esta transición se encuentra vinculada con la T_g de la fase continua de PSAN. A pesar de presentar el ABS dos relajaciones marcadas, en este trabajo solo se analizará la transición correspondiente a la fase hulosa, ya que de acuerdo a lo reportado en la literatura [44] los cambios más relevantes sobre la morfología respecto a oclusiones presentes, adhesión entre las fases a partir de la reacción de injerto y cantidad de fase hulosa, pueden detectarse por medio de los endotermas de transición, los desplazamientos en función de la

temperatura, cálculo del área bajo la curva del pico de pérdida en la Tg de la fase del hule, así como la evaluación de la pendiente en la caída del módulo de almacenamiento durante la Tg del hule.

Para poder identificar la contribución del PSAN injertado, se realizó el análisis dinámico mecánico de los distintos ABS y se determinó en cada material, la pendiente en la caída del módulo de almacenamiento (mE') en la Tg de la fase de hule. La razón obedece al hecho de que dicha pendiente puede llevar una relación sobre el estado interfacial de sistemas poliméricos heterogéneos [56] tales como el ABS. Así, podemos observar en la Tabla 7 los distintos valores de mE' , los cuales son contundentes; por ejemplo, el ABS-5 presenta el menor valor de la pendiente, lo cual indica que es el sistema con mayor interacción entre fases. En el caso del ABS-1 se confirma que el PB medio *cis* radial es poco propenso a la reacción de injerto dado el mayor valor de $mE' = -29 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$ respecto al PB medio *cis* lineal con un valor de $mE' = -20 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$. Al comparar los dos ABS's sintetizados con polibutadienos con mayor contenido de 1,4-*cis*, vemos que el ABS-3 a pesar de que presenta una morfología con uno de los mayores tamaños, la interacción interfacial es sumamente marcado, dado el bajo valor de $mE' = -17.15 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$, el cual se atribuye totalmente a la reacción de injerto de PSAN sobre el PB semi alto *cis*, fundamentalmente en la proporción de unidades vinilo 1,2. Asimismo, el efecto de la contribución como agente interfacial por parte del SBR, queda demostrado por la disminución de mE' en todos los ABS'S donde se implementaron mezclas de los distintos polibutadienos con el copolímero SBR. En todos los casos disminuyó el tamaño de la morfología (ver Tabla 6) respecto al empleo de los polibutadienos por si solos. En el caso de las mezclas es claro notar que existe la combinación de morfologías obtenidas por los dos hules cada uno por separado.

Respecto a la relajación a bajas temperaturas, se puede apreciar que los ABS's sintetizados con los PB's radial y lineal (ABS-1 y ABS-2 respectivamente) presentan una Tg de -78.25°C . Sin embargo, cuando se utilizan el PB semi alto *cis* y el PB alto *cis*, la Tg de la fase del hule en los ABS-3 y ABS-4 se registra a menores temperaturas -83 y -87°C . En el caso del ABS-5, éste presenta la Tg a una mayor temperatura de -66°C debido a la presencia del bloque de poliestireno en el copolímero SBR empleado en la síntesis de dicho ABS-5.

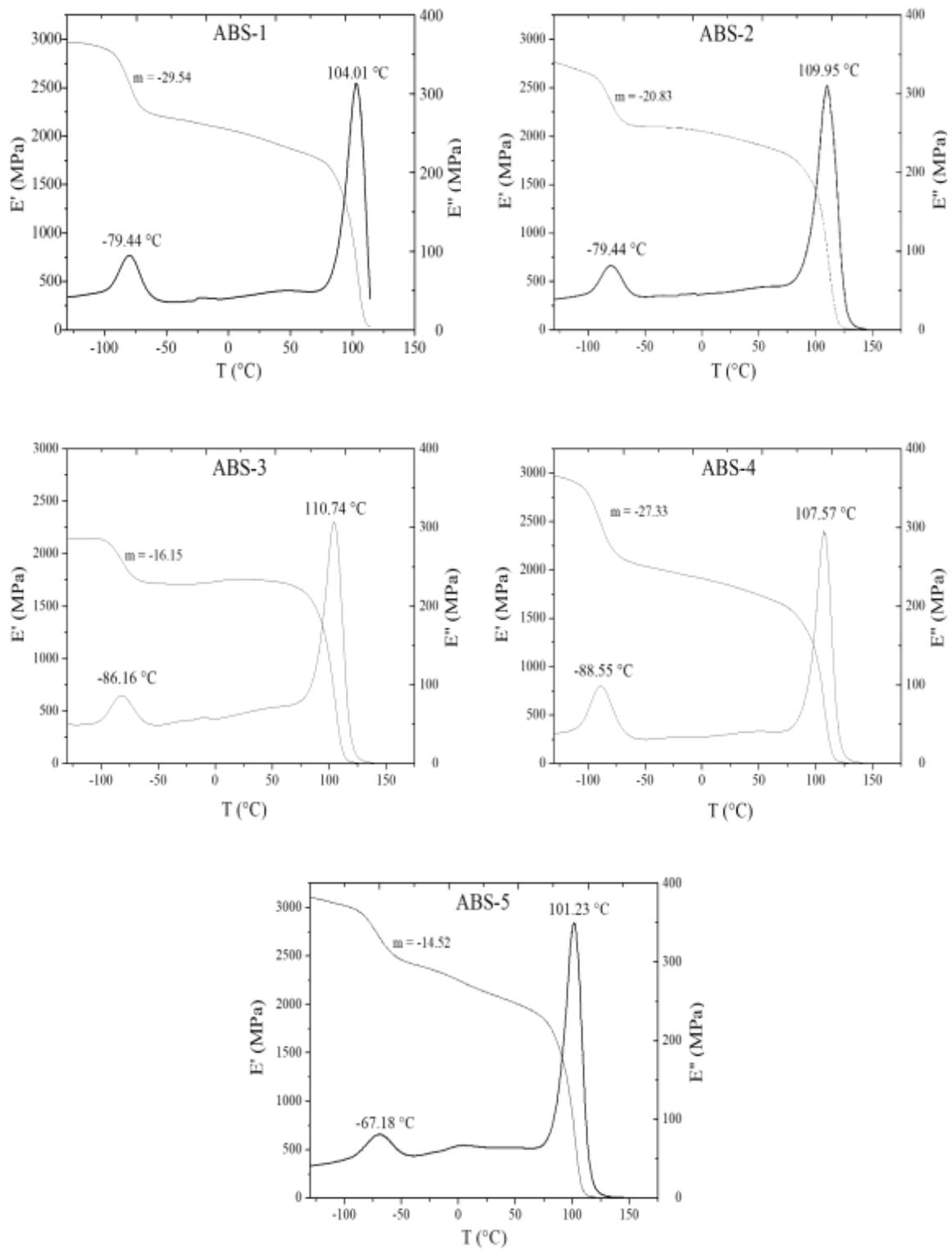


Figura 25. Comportamiento dinámico mecánico en función de la temperatura para: ABS-1, ABS-2, ABS-3, ABS-4, ABS-5.

En todos los ABS's sintetizados con mezclas de los diferentes polibutadienos con el SBR, se presentó un corrimiento en la Tg de la fase del hule hacia mayores temperaturas, la cual se atribuyó de nueva cuenta a la presencia del bloque de PS en el copolímero SBR. Si bien estos corrimientos son de esperarse, es claro notar que el movimiento a mayores temperaturas es más marcado en el ABS-9 respecto al ABS-4 (sintetizados con la mezcla PB alto *cis*/SBR y el PB alto *cis* respectivamente) el cual presenta una diferencia de corrimiento de aproximadamente 7°C, respecto a los casi 4°C de movimiento presentado por los otros sistemas de ABS's (restar Tg's de: ABS-6 con ABS-1 = 3.54°C, ABS-7 con ABS-2 = 4.36°C y ABS-8 con ABS-3 = 3.95°C). Este mayor corrimiento presentado en los ABS-9 respecto al ABS-4, se asocia con la baja capacidad del PB alto *cis*, para promover la reacción de injerto, de manera que aun con la presencia del copolímero el ABS-9 presenta morfologías menos estabilizadas hacia la matriz. Al respecto se ha demostrado que sistemas como el ABS, al momento de aplicar el proceso de enfriamiento para una prueba de DMA, las partículas con mayor injerto reciben una mayor tensión triaxial al momento de enfriarse lo cual provoca en ellas un incremento en el volumen libre, este evento provoca que, al momento de calentar el material, se requiera de menor energía para provocar el proceso de relajación en comparación con otro material con partículas menos injertadas. [45]

Por otro lado, se observa en los distintos ABS's presentan diferencias en la magnitud del área bajo la curva, que sucede en la Tg de la fase de hule. Tales variaciones están asociadas con la cantidad de hule activo, es decir el hule presente + la contribución del copolímero injertado + el PSAN ocluido [46]. De acuerdo con la Tabla 7 podemos ver que los ABS's que presentan los mayores valores de área bajo la curva de la $\tan \delta$, corresponden a los que cuentan con mayores tamaños de partícula y que fueron producidos con los polibutadienos con alta microestructura 1,4-*cis*. No obstante, el ABS-4 presenta la mayor área bajo la curva, totalmente consistente con la morfología de mayor tamaño, en donde el PSAN ocluido es el responsable de tal magnitud. En el ABS-3 el área bajo la curva es generada por la contribución de PSAN injertado, así como del PSAN ocluido.

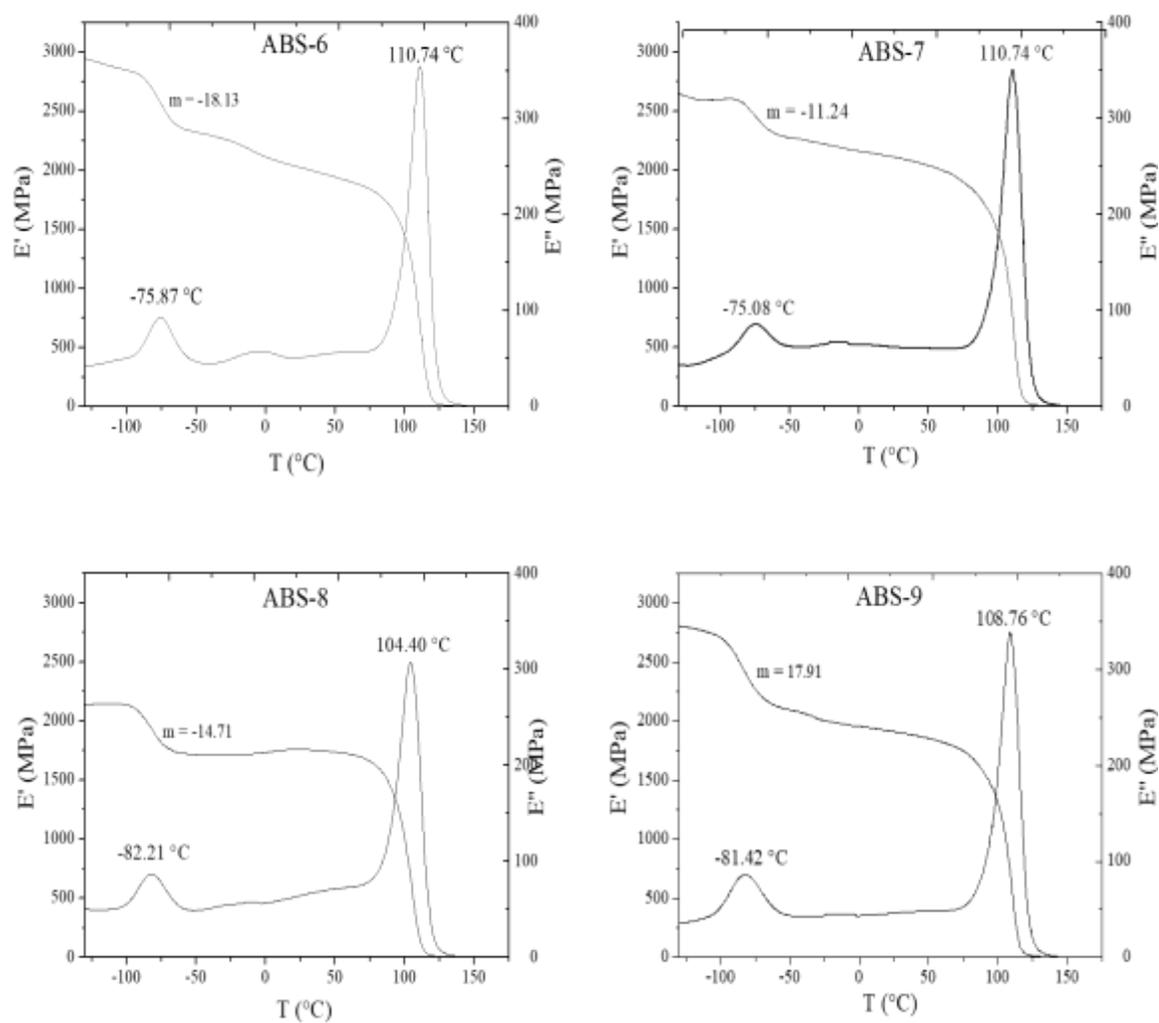


Figura 26. Comportamiento dinámico mecánico en función de la temperatura para: ABS-6, ABS-7, ABS-8, ABS-9.

Tabla 7. Propiedades dinámico-mecánicas de los ABS's sintetizados.

Muestra	T _g Fase hule °C	mE' (MPa/°C)	E' (25°C) (MPa)	T _g Matriz de SAN (°C)	A tan δ
ABS-1	-78.25	-29.54	1980	104.01	1.15
ABS-2	-78.25	-20.83	1985	109.95	1.06
ABS-3	-83.40	-16.15	1770	110.74	1.35
ABS-4	-87.36	-27.33	1830	107.57	1.54
ABS-5	-66.76	-14.52	2120	101.23	0.99
ABS-6	-74.69	-18.13	2030	110.74	0.97
ABS-7	-73.89	-11.24	2110	110.74	0.88
ABS-8	-80.63	-14.71	1760	104.40	1.36
ABS-9	-80.23	-17.91	1910	108.76	1.39

7.4. Desempeño final de los ABS

7.4.1. Comportamiento tensil

El comportamiento de los distintos ABS's al ser deformados por aplicación de un esfuerzo axial se presentan en las Figuras 27 y 28. Por su parte, en la Tabla 8 se reportan los valores del módulo de Young, el esfuerzo a la cedencia y deformación máxima. Cabe hacer mención que uno de los factores que más influye en la deformación del material es el tamaño de partícula, pues se ha reportado que, con un tamaño de partícula pequeño, la deformación del material será menor respecto de un mayor tamaño de partícula. Este comportamiento obedece al hecho de que, con unas partículas pequeñas, se presenta una baja eficiencia para llevar a cabo un proceso de iniciación de microfallas. [47] Otros factores que influyen en la deformación del material son la distancia que hay entre las partículas y la cantidad las partículas vecinas, ya que al tener una distancia pequeña entre las partículas y al haber una gran cantidad de partículas de hule alrededor, se aumentará la probabilidad de terminar o desactivar las fallas al momento de ser aplicado el esfuerzo. [48] Estos reportes pueden ser relacionados con los resultados obtenidos, ya que el ABS-4 y el ABS-8 que fueron los que presentaron partículas de mayor tamaño, presentaron de igual forma una mayor deformación del material a la ruptura. Por otro lado, el ABS-1, ABS-2 y el ABS-6 a pesar de haber obtenido una buena distribución de las partículas presentaron una menor deformación, la cual se puede asociar principalmente al tamaño de partícula pequeño obtenido de estos materiales.

Respecto al esfuerzo a la cedencia, si bien existen distintos factores relacionados con la fase del hule, así como con la matriz de PSAN que repercuten en dicha propiedad tensil, existe un aspecto estrechamente vinculado al esfuerzo que se requiere para promover la formación de microfallas y dar comienzo a la deformación plástica en materiales reforzados con hule como el ABS. Dicho aspecto se refiere a la interacción interfacial, en donde a mayor interacción entre las fases (mayor injerto de PSAN sobre el hule) se requiere de un mayor esfuerzo para originar la formación de microfallas es decir para que tenga lugar el esfuerzo a la cedencia. A manera de interpretar nuevamente el aspecto de compromiso interfacial a través del valor de mE' , podemos ver que en general los ABS's que presentan los mayores valores de esfuerzo a la cedencia, presentan los menores valores de mE' , lo cual corrobora el

hecho de que las partículas mayormente adheridas a la matriz manifiestan un mayor esfuerzo a la cendencia.

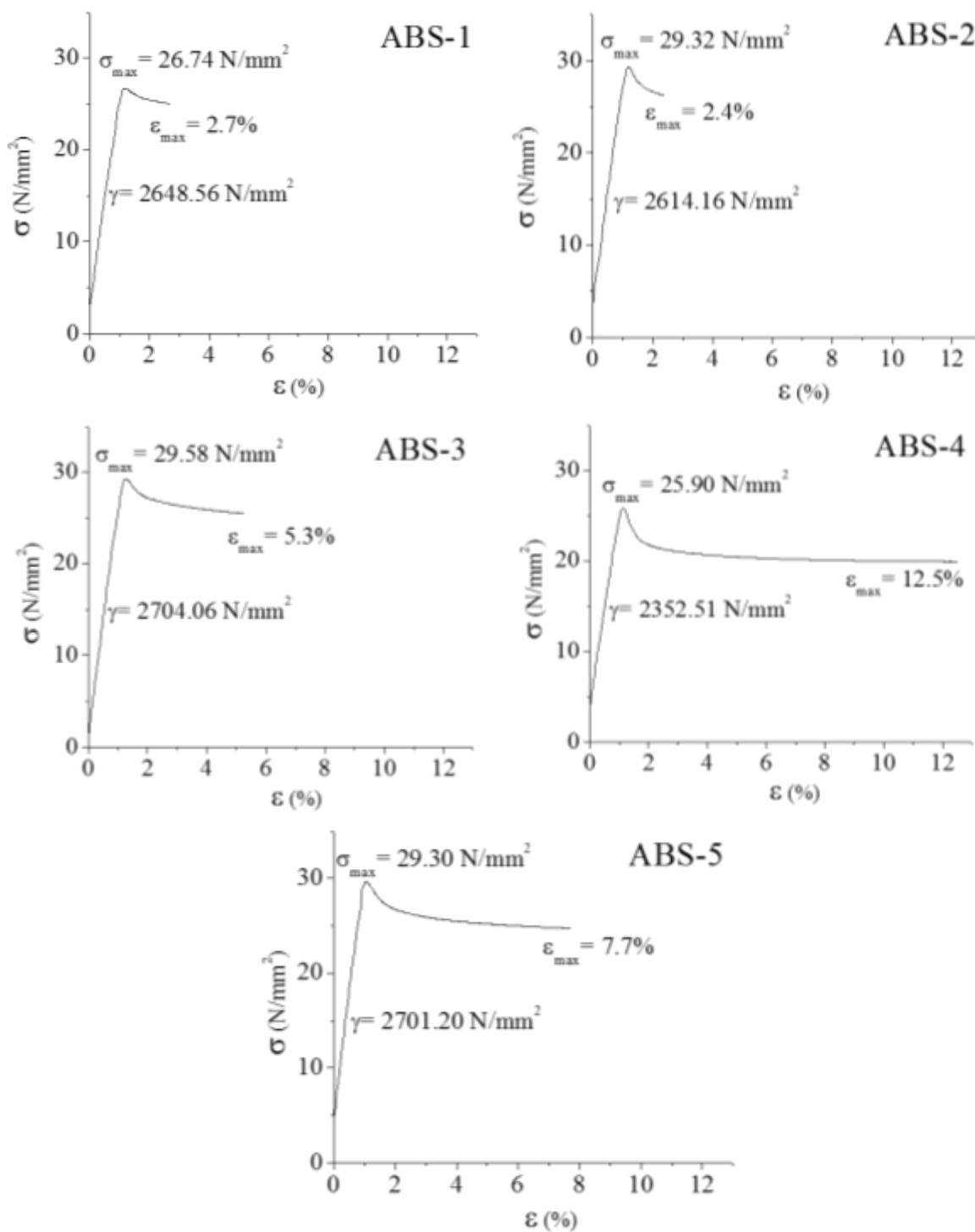


Figura 27. Graficas de esfuerzos vs deformación para: ABS-1, ABS-2, ABS-3, ABS-4 y ABS-5.

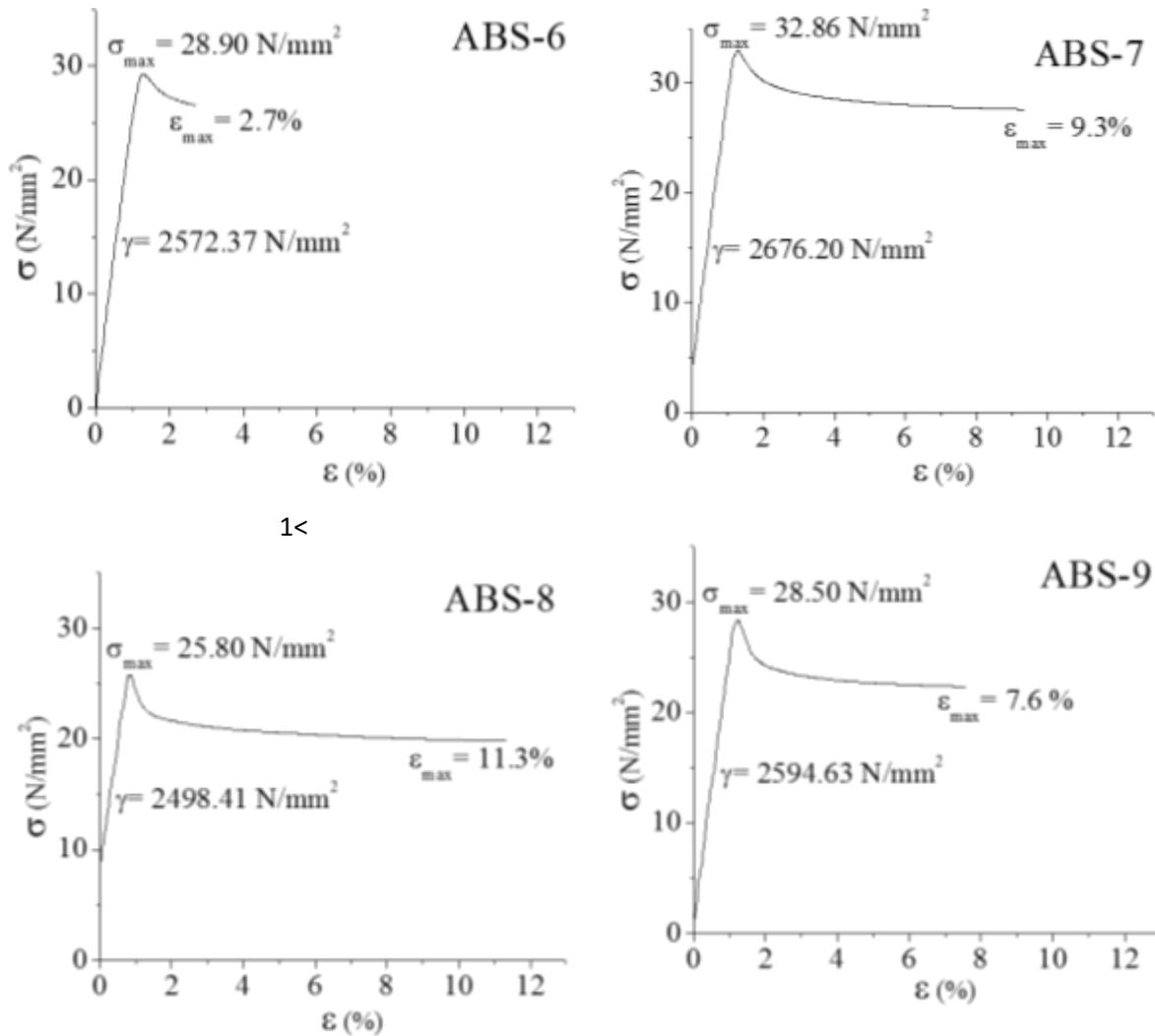


Figura 28. Graficas de esfuerzos vs deformación para: ABS-6, ABS-7, ABS-8 y ABS-9.

A manera complementaria con el análisis del esfuerzo a la cedencia respecto al diámetro de la partícula de la fase del hule, en la Figura 29, se puede observar una reducción prácticamente exponencial del esfuerzo a la cedencia conforme aumenta el tamaño de partícula. Estudios realizados sobre el tamaño de partícula en el ABS y el HIPS, han determinado que las partículas de mayor tamaño pueden sufrir agrietamientos o cavitaciones al momento sufrir un esfuerzo, existiendo la creación de fallas, caso contrario ocurre cuando las partículas son de menor tamaño, en esta situación y debido a su densidad de empaquetamiento, pueden provocar una desviación de fallas aumentando con ello la resistencia a ser tensionadas previo a la deformación plástica. [15]

Referente al módulo de Young, respecto al tamaño de partícula, En la Figura 29, se puede apreciar una disminución en el módulo prácticamente lineal respecto al tamaño de partícula, aunque comúnmente esta propiedad es relacionada con la fracción volumen del hule en el material (entre mayor fracción volumen menor será el módulo de Young) [15]. Esta tendencia ocurre en todos los materiales en excepción del ABS-3 (hule de semi alto *cis*) que presento un alto módulo de Young a pesar de tener un tamaño de partícula grande, esto puede ser debido al número de injertos presentes en las cadenas de hule y además por combinación de otras propiedades, como el peso molecular de la matriz y entrecruzamiento del hule, que puedan estar contribuyendo a la rigidez del material.

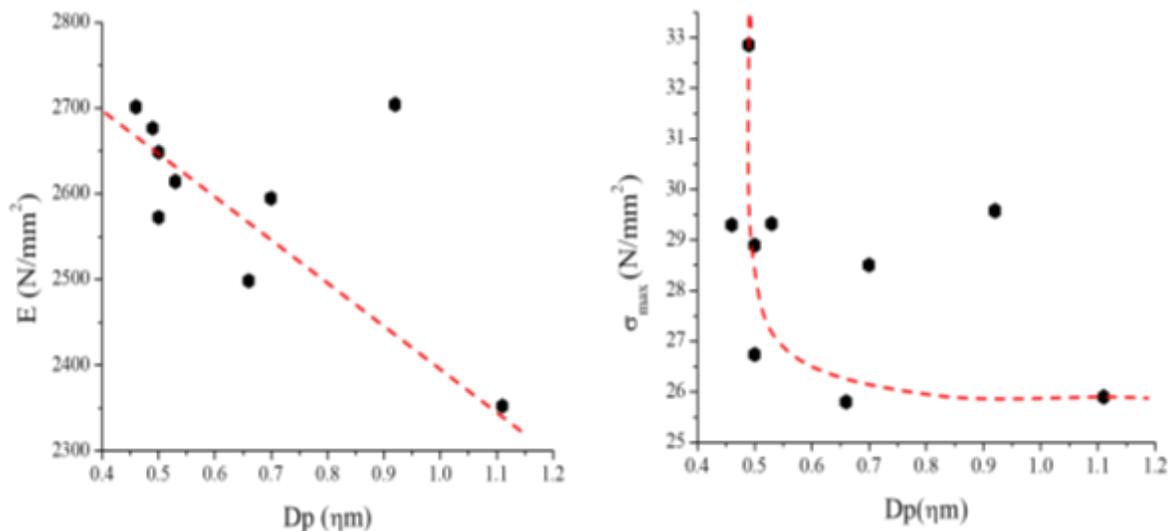


Figura 29. Relación de módulo de Young (E) y esfuerzo de cedencia (σ_{max}) vs tamaño de partícula.

En la Figura 30 se muestran las relaciones que hay entre la interacción de fases con el esfuerzo a la cedencia y la deformación máxima, donde se puede apreciar que en ambos casos con la reducción de la interacción de fases disminuye de manera lineal las propiedades de tensión del material. Aunque por un lado en el esfuerzo de cedencia se muestra que el ABS-8 a pesar de obtener una muy buena interacción de fases presenta un bajo esfuerzo a la cedencia esto es debido principalmente a el bajo peso molecular de la matriz que se obtuvo [15], además de materiales que presentaron casi una similitud entre la interacción de fases, tal es el caso del ABS-3 y ABS-5, presenta un mejor esfuerzo a la cedencia el ABS-3 esto atribuido principalmente a la mayor fracción volumen que presentó el material.

Por otro lado, la relación entre la interacción de las fases y la deformación máxima también presenta materiales que no entran en la reducción lineal al disminuir la interacción, como lo es el caso del ABS-4, el cual presenta un valor alto en la deformación máxima a pesar de haber obtenido una interacción de fases no muy buena, este cambio puede ser atribuido principalmente a el tamaño de partícula grande que presentó el material.

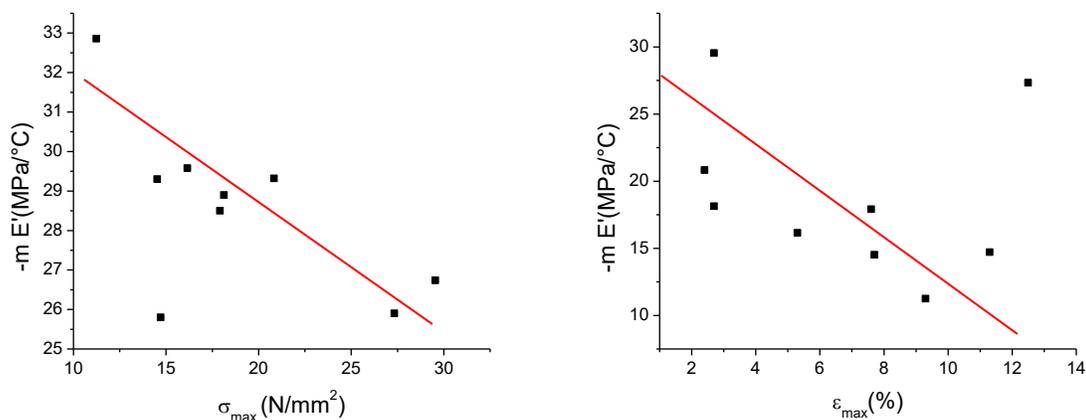


Figura 30. Relación entre la interacción de fases y el esfuerzo a la cedencia (izquierda) y deformación máxima (derecha).

Tabla 8. Resultados de las pruebas de Tensión.

Muestra	Módulo de Young (N/mm ²)	σ cedencia (N/mm ²)	ϵ_{max} (%)
ABS-1	2648.56	26.74	2.7
ABS-2	2614.16	29.32	2.4
ABS-3	2704.06	29.58	5.3
ABS-4	2352.51	25.90	12.5
ABS-5	2701.20	29.30	7.7
ABS-6	2572.37	28.90	2.7
ABS-7	2676.20	32.86	9.3
ABS-8	2498.41	25.80	11.3
ABS-9	2594.63	28.50	7.6

7.4.2 Comportamiento de resistencia al impacto.

La principal razón de la adición de hule al PSAN es para mejorar la resistencia a la fractura y la tenacidad del material cuando son impactados por grandes esfuerzos, ya que el PSAN solo llega a obtener alrededor de 25 J/m de resistencia al impacto, por eso una de las propiedades mecánicas más representativas del ABS es la resistencia al impacto, ya que de ella depende la mayoría de las aplicaciones del material.

En la Tabla 9, se exponen los valores de resistencias al impacto obtenidas por un ensayo de tipo Izod. La resistencia al impacto del material será modificada por varios factores como lo es la fracción volumen del hule, la fracción volumen de la fase dispersa, distribución y tamaño de las partículas de hule, distancia entre partículas, la adhesión del hule con la matriz, temperatura de transición vítrea del hule, el grado de entrecruzamiento del hule y el grado de injerto [49]. Es claro notar que los factores que más afectan a la resistencia al impacto en el ABS son las características de la fase de hule, ya que estas son las encargadas de disipar y absorber la energía mecánica. Por otro lado, comparando los valores de impacto obtenidos con otros trabajos de investigación donde se utilizan procesos masa-masa tipo torre para la obtención de ABS se obtienen valores alrededor de 90 J/m para copolímeros SBR con un contenido de 10% de St [25] y valores entre los 83 J/m y 33.6 J/m para polibutadienos con alto contenido de *cis* y bajo contenido de *cis* respectivamente [21]; se puede decir que los ABS's sintetizados a pesar de haber obtenido muy baja resistencia al impacto comparándolo con ABS comerciales pueden ser comparables con otros trabajos de investigación.

De acuerdo con los valores de la Tabla 9, el ABS-3 fue el material que presentó la mayor resistencia al impacto, esto puede ser atribuido al buen tamaño de partícula que obtuvo, a una buena distribución de sus partículas, aunado al bajo valor de la mE' que indica una alta interacción entre fases por la reacción de injerto del PSAN. Por otro lado, el ABS-4 a pesar de tener el tamaño de partícula más grande no obtuvo la mejor resistencia al impacto esto debido a que presentó una baja dispersión de las partículas y un no muy buen injerto de PSAN a las moléculas de hule. En cambio, el ABS-9 además de tener partículas de gran tamaño presenta una mayor dispersidad de las partículas, por lo cual presento una mejoría de su resistencia al impacto. El ABS-7 presentó buena resistencia al impacto en relación con los

demás ABS's obtenidos, caso contrario, las muestras de ABS-5 y ABS-6 que presentaron partículas pequeñas presentaron baja resistencias al impacto.

Tabla 9. *Propiedades finales de los ABS's sintetizados.*

Muestra	RI (J/m)	A tan δ
ABS-1	62.5	1.15
ABS-2	50.7	1.06
ABS-3	165.5	1.35
ABS-4	55.0	1.54
ABS-5	42.2	0.99
ABS-6	34.7	0.97
ABS-7	81.7	0.88
ABS-8	57.7	1.36
ABS-9	83.3	1.39

7.4.3. Relación entre la resistencia al impacto y el análisis dinámico mecánico

Se ha reportado que el área bajo la curva que se presenta en la Tan δ en la Tg de la fase del hule del material, está relacionada con la cantidad de energía disipada al aplicarle un esfuerzo (tenacidad del material) [50] y esta área puede variar conforme cambia la fracción volumen de las partículas. Se han obtenido reportes, que indican que al incrementar la fracción volumen del material (mayor injerto y mayor oclusión en las partículas) el área bajo la curva de la tan δ de la fase hulosa aumenta y por ende también la tenacidad del material se incrementa y por el contrario disminuye la curva de almacenamiento del material.[51, 52] Estos reportes tienen relación directa con los resultados obtenidos en el presente trabajo ya que, como se puede ver en la Figura 31, en donde en su mayoría de los ABS's obtenidos presentan una correlación con lo que es el área bajo la curva y la resistencia al impacto.

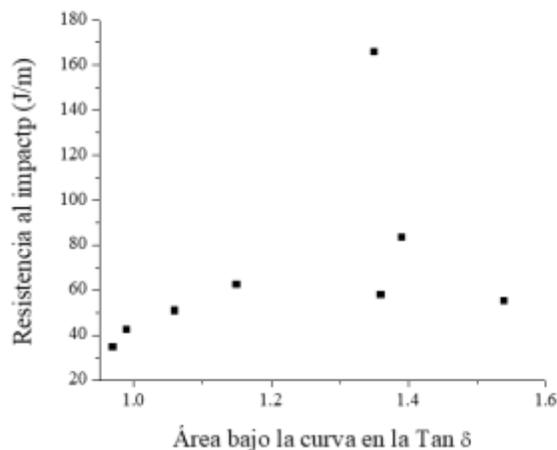


Figura 31. Relación de la resistencia al impacto vs el área bajo la curva en la $\tan \delta$ de la fase hulsosa.

7.4.4. Correlación de los datos con los resultados de impacto

Como se ha visto anteriormente la resistencia al impacto del material es modificada por varios factores como lo es la fracción volumen del hule, distribución y tamaño de las partículas de hule, distancia entre partículas, la adhesión del hule con la matriz, el grado de entrecruzamiento del hule y el grado de injerto [49]. Además, se ha reportado que de igual manera el peso molecular de la matriz tiene relación con el desempeño final de las propiedades mecánicas, ya que se ha reportado que un aumento en el peso molecular de la matriz generara un aumento en las propiedades mecánicas. [15]

Por lo que se realizó una correlación para ver la dependencia de la resistencia al impacto con los valores de fracción volumen, diámetro de partículas promedio, la cantidad de hule activo ($A \tan \delta$), la interacción entre las fases ($-mE'$), el entrecruzamiento del hule calculado a través del índice de hinchamiento (IH), el grado de injerto (GI) y el peso molecular de la fase continua (M_w PSAN). El resultado de la correlación realizada a través de POLYMATH se muestra en la Figura 32.

Model: $RI = a1 \cdot Dpp + a2 \cdot FV + a3 \cdot TanD + a4 \cdot mE + a5 \cdot IH + a6 \cdot GI + a7 \cdot MwPSAN$

Variable	Value	95% confidence
a1	-0.3318829	0.5307455
a2	305.5938	320.3701
a3	18.71717	219.2038
a4	0.0007317	6.707371
a5	-39.65785	113.8135
a6	1.46299	2.431512
a7	0.00028	0.0019596

Figura 32. Modelo obtenido a través de una correlación de los valores obtenidos con la resistencia al impacto.

Al comparar los datos calculados con los datos obtenidos (Figura 33) se muestra una varianza de 0.94 lo que quiere decir que el modelo se ajusta con los resultados obtenidos. Observando el modelo se puede apreciar que uno de los valores que presenta una mayor influencia en la resistencia al impacto en la fracción volumen de la parte hulosa o dispersa del material.

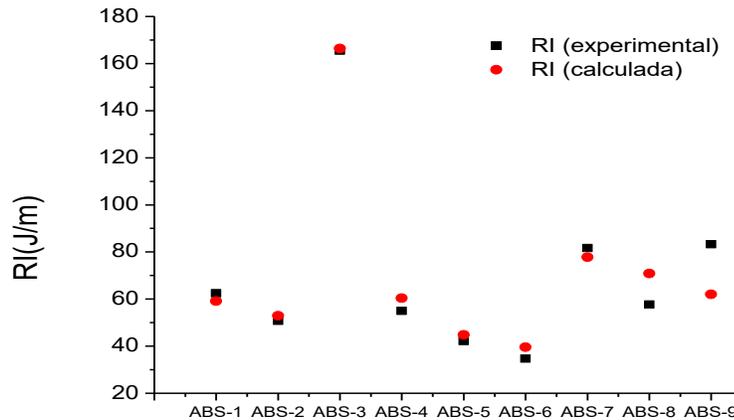


Figura 33. Relación entre la resistencia obtenida experimentalmente y calculada a través del modelo obtenido en la Figura 32.

7.4.5. Pruebas de fluidez

Los resultados obtenidos del índice de fluidez de los ABS's sintetizados se muestran en la Tabla 10. Uno de los factores que presentan mayor influencia en la fluidez del material es el tamaño de partícula de hule, dado que se ha reportado que con un aumento de la partícula de hule provocara que el material sea más resistente a fluir [53]. Otros factores que pueden influir en esta propiedad son el peso molecular de la matriz de PSAN y propiedades de las partículas de hule como lo es el contenido de gel y el grado de injerto.

Comparando los resultados del índice de fluidez con las morfologías obtenidas se encontró, que el ABS-4 a pesar de tener una partícula de gran tamaño no presenta una gran resistencia a fluir, caso contrario lo que sucede con el ABS-3 que a pesar de no tener un tamaño de partícula de gran tamaño como el ABS-4 presentó una mayor resistencia a fluir, uno de los factores al que pude ser atribuido este cambio es al mayor peso molecular de la matriz de PSAN que presentó el ABS sintetizado con un hule semi alto *cis* (ABS-3). De igual manera ocurrió con el ABS-6 que a pesar de no tener partículas de hule de gran tamaño su MFI es debido al incremento en su peso molecular. Por otro lado, el ABS-8 presentó una menor resistencia a la fluidez, atribuida por un lado al bajo peso molecular obtenido en ese material y por otro a la morfología alargada.

Tabla 10. Resultados del análisis de índice de fluidez.

Muestra	MFI (g/10min)	Dpp (nm)	Mw (g/mol)
ABS-1	33.93	350.94	215 400
ABS-2	40.85	381.93	193 100
ABS-3	14.52	506.17	216 800
ABS-4	43.60	736.52	173 900
ABS-5	38.81	322.91	218 900
ABS-6	25.93	381.97	222 200
ABS-7	45.88	362.53	188 200
ABS-8	89.97	386.84	163 600
ABS-9	41.62	488.64	182 200

8. Conclusiones

- Se obtuvieron condiciones operativas y de síntesis capaces de obtener ABS por medio de un proceso masa-masa emulando tres reactores tipo torre.
- En todas las reacciones se alcanzaron conversiones en el orden de 92-94 % de monómeros, obteniendo resistencias al impacto entre los 34.2-165.5 J/m los cuales son resultados que entran en la categoría de ABS sintetizados por medio de un proceso masa-masa.
- Los resultados obtenidos a través de las pruebas de TGA arrojaron una cantidad mínima de pérdida en peso a los 160°C por lo que se descarta algún efecto de cualquier material volátil en las propiedades finales del material.
- El tamaño de partícula por parte de los hules polibutadiénicos tuvo relación con el contenido de *cis* ya que, a altos contenidos de esta microestructura se obtuvo un mayor tamaño de partícula. Al utilizar un copolímero SBR como hule precursor se obtuvo un tamaño de partícula pequeño, esto debido a la compatibilidad que brinda el bloque de poliestireno reduciendo la tensión interfacial. Por otro lado, se mostró una reducción de tamaño de partícula al utilizar una mezcla entre el copolímero y los hules polibutadiénicos.
- La inversión de fases se vio afectada por la presencia del bloque de poliestireno en el hule ya que esta se extendió hacia conversiones de monómeros mayores a 31%, como una consecuencia de la compatibilidad por dicho bloque de PS con el copolímero de SAN.
- El hule de polibutadieno que presentó mejores propiedades mecánicas fue el hule de semi alto *cis* sintetizado a partir de metallocenos, esto principalmente atribuido a su gran tamaño de partícula, a la buena dispersión de estas y a la reacción de injerto.
- La resistencia a fluir, en términos de MFI, estuvo relacionada con el tamaño de partícula, así como el tamaño de las cadenas de la matriz de PSAN.
- Se obtuvo una satisfactoria correlación entre la resistencia al impacto y el área bajo la curva en la parte hulosa de la $\tan \delta$, la cual tiene relación con la fracción volumen de hule activo encargado de disipar la energía del material al aplicarle un esfuerzo.

9. Bibliografía

- [1] Platkin, J. S. (2008). ABS Resins Report PERP06/0758.
- [2] Duane Priddy, John Scheirs (2003). Modern Styrenic Polymers: Polystyrene and styrene copolymers. Ed. John Wiley and sons Ltd.
- [3] Wu, W. C., & Aliberti, V. A. (1992). High gloss ABS made by continuous process. United State. U.S. Patente 5,166,261.
- [4] Baumgartner, E., Hofmann, J., Jung, R. H., Moors, R., & Schaech, H. (1995). Preparation of ABS molding material. Germany. U.S. Patente 5,387,650.
- [5] Sue, C.-Y., Koch, R., Pace, J. E., & Prince, G. R. (1995). Grafting, phase-inversion and cross-linking controlled multi-stage bulk process for making ABS graft copolymers. Pakesburg, United States. U.S. Patente 5,414,045.
- [6] Vargas Ramirez, Claribel (2014). *Estudio del efecto de la Bimodalidad de partículas en las propiedades mecánicas y ópticas del poliestireno de alto impacto (HIPS)*. Tesis de licenciatura para obtener el grado de ingeniero químico industrial. Instituto Politécnico Nacional.
- [7] Martínez Flores, J. J., & Díaz de León Gómez, R. (n.d.). Síntesis y manufactura de materiales compuestos resistentes al impacto: Estudio del fenómeno de inversión de fases y relación estructura propiedad. Saltillo, Coahuila.
- [8] Leon, R. D. de, Morales, G., Acuña, P., & Soriano, F. (2009). Phenomenon of Phase Inversion in High Impact Polystyrene: Physico-Chemical, Rheological and Morphological Study in the Presence of Chain Transfer Agent and Using Different Tapered Block Copolymers as the Precursor Rubber. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE.
- [9] Massó, M. (s.f.). *Disseny d'un sistema de detecció de vehicles lents*. ETSEIB.
- [10] Zapata, J. L. (2015). *Síntesis de ABS por medio de un proceso masa-suspensión utilizando un iniciador tetrafuncional*. Tesis de licenciatura para obtener el grado de Ingeniero Químico. UAdeC, Saltillo, Coahuila.

- [11] Andreas Chrisochoou, D. D. (2002). *Styrenic Copolymers*. iSmithers Rapra Publishing.
- [12] Chen-Young Sue, R. K. (1996). Grafting, phase-inversion and cross-linking controlled multi-stage bulk process for making ABS graft copolymers. Pittsfiled, United States. *U.S.P. Patente 5,569,709*.
- [13] G. Soto, E. N. (2004). Bulk Polymerization of Styrene in the Presence of Polybutadiene: Effect of Initiator Type and Prepolymerization Conditions on Particle Morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 1397–1412.
- [14] Riola, G. E. (1966). Heterogeneous Polymer Systems. IV. Mechanism of Rubber Particle Formation in Rubber-Modified Vinyl Polymers. *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE*, 4, 1595-1607.
- [15] Mark, H. F. (2014). Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (Vol. 1, pp. 174–203).
- [16] Morales, P. A. (2011). Síntesis de poliestireno de alto impacto (HIPS) a partir de diferentes iniciadores multifuncionales: efecto de la estructura y del contenido de oxígeno activo del iniciador. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 12, 107-115.
- [17] M. J. Scoria, R. D. (2007). Use of a Novel Tetrafunctional Initiator in the Free Radical Homo- and Copolymerization of Styrene, Methyl Methacrylate and α -Methyl Styrene. *Journal of Macromolecular Science*, 42, 403–426.
- [18] Fityani-trimm, S., Dhib, R., & Penlidis, A. (2003). Free Radical Polymerization of Styrene with a New Tetrafunctional Peroxide Initiator. *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 436–442.
- [19] Kim, H., Keskkula, H., & Paul, D. R. (1990). Toughening of SAN copolymers by an SAN emulsion grafted rubber. *Polymer*, 31, 869–876.
- [20] Kim, H., Keskkula, H., & Paul, D. R. (1991). Effect of acrylonitrile content on the toughness of ABS materials. *Polymer*, 32(8), 1447–1455.

- [21] Yu Z., Li Y., Zhao Z., Wang C., Yang J., Zhang C., Li Z., Wang, Y. (2009). Effect of Rubber Types on Synthesis, Morphology, and Properties of ABS Resins. *Polymer Engineering and Science*, 49(11), 2249-2256
- [22] Díaz de León, R., Acuña, P., & Diaz Elizondo, J. (2008). *Síntesis de polímeros resistentes al impacto basados en polibutadieno alto cis*.
- [23] Sadrieva, A. G., Trifonova, O. M., & Akhmetov, I. G. (2016). The graft copolymerisation of block styrene butadiene rubbers with acrylonitrile and styrene. *International Polymer Science and Technology*, 43(7), 29–32.
- [24] Seong Jae Lee, H. G. (2003). Influence of Solvent Contents on the Rubber-Phase Particle Size Distribution of High-Impact Polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 3672–3679.
- [25] Vicent A. Aliberti, R. L. (1983). Mass polymerization process for ABS Polyblends U.S. *Patente 4,417,030*.
- [26] Zhisheng Yu, Y. L. (2010). Morphological, Mechanical Properties, and Fracture Behavior of Bulk-Made ABS Resins Toughened by High-cis Polybutadiene Rubber. *Polymer Engineering and Science*, 50(5), 961-969
- [27] Martínez Flores, J. J., and R. Díaz de León Gómez. "Síntesis y manufactura de materiales compuestos resistentes al impacto: estudio del fenómeno de inversión de fases y relación estructura-propiedades en función de diferentes variables de reacción."
- [28] Yanchun Han, R. L. (2001). Effects of Rubber Content and Temperature on Unstable Fracture Behavior in ABS Materials with Different Particle Sizes. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 9-20.
- [29] Celina R. Bernal, P. M. (1995). Microstructure, Deformation, and Fracture Behavior of Commercial ABS Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 58, 1-10.
- [30] X. F. Xu, H. D. (2005). Effects of the Polybutadiene/Poly(styrene-co-acrylonitrile) Ratio in a Polybutadiene-g-Poly(styrene-co-acrylonitrile) Impact Modifier on the Morphology and Mechanical Behavior of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 2165–2171.

- [31] Seong Jae Lee, H. G. (2003). Influence of Solvent Contents on the Rubber-Phase Particle Size Distribution of High-Impact Polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 3672–3679.
- [32] Earl S. Huyser, R. M. (1968). Effects of Solvent on the Unimolecular Decomposition of t-Butyl Peroxide. *The Journal of Organic Chemistry*, 33(9), 3524-3527.
- [33] Wan C. Wu, V. A. (1992). High gloss ABS made by continuous process *USP Patente* 5,166,261.
- [34] Díaz, R., & Morales, G. (2007). Evaluation of the Interfacial State in High Impact Polystyrene Through Dynamic Mechanical Analysis as a Function of the Synthesis Conditions. *Polymer Engineering and Science*, 47(11), 1827–1838.
- [35] Riolau, G. E. (1966). Heterogeneous Polymer Systems. IV. Mechanism of Rubber Particle Formation in Rubber-Modified Vinyl Polymers. *Journal of polymer science*, 4, 1595-1607.
- [36] AMOS, J. L. (1974). The Development of Impact Polystyrene. *Polymer Engineering and Science*, 14(1), 1-11.
- [37] de la Paz Román, Odilón (2013). *Determinación de la inversión de fases en poliestireno de alto impacto (HIPS), empleando diferentes técnicas de evaluación*. Tesis de licenciatura para obtener el título de Ingeniero químico industrial. Instituto Politécnico Nacional
- [38] Echte, A., Haaf, F., & Hambrecht, J. (1981). Half a Century of Polystyrene-A Survey of the Chemistry and Physics of a Pioneering Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 20, 344–361.
- [39] Diaz de León, R., Morales, G., Acuña, P., & Soriano, F. (2010). Phenomenon of Phase Inversion in High Impact Polystyrene: Physico-Chemical, Rheological and Morphological Study in the Presence of Chain Transfer Agent and Using Different Tapered Block Copolymers as the Precursor Rubber. *Polymer Engineering Ans Science*, 50(2), 373–383.
- [40] Xu, X. F., Wang, R., Tan, Z. Y., Yang, H. D., Zhang, M. Y., & Zhang, H. X. (2005). Effects of polybutadiene-g-SAN impact modifiers on the morphology and mechanical behaviors of ABS blends. *European Polymer Journal*, 41, 1919–1926.

- [41] Wu, S. (1987). Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects. *Polymer Engineering and Science*, 27(5), 335–343.
- [42] Meira, Gregorio & Kiparissides, Costas (2007) Chapter 4: Free-Radical Polymerization: Heterogeneous Systems. *Polymer Reaction Engineering*, 179-208.
- [43] Wu, S. (1987). Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects. *Polymer Engineering and Science*, 27(5), 335–343.
- [44] Díaz de León, R. & Morales G. (2007) Evaluation of the Interfacial State in High Impact Polystyrene Through Dynamic Mechanical Analysis as a Function of the Synthesis Conditions. *Polymer Engineering and Science*, 1827-1838.
- [45] Bates, Frank, Cohen, R. & Argon, A. (1983) Dynamical Mechanical Properties of Polystyrene Containing Microspherical Inclusions of Polybutadiene: Influence of Domain Boundaries and Rubber Molecular Weight. *Macromolecules*, 16(7), 1108-1114.
- [46] Morbitzer, L., Kranz, D., Humme, G., Ott, K. H., & Ag, B. (1976). Structure and Properties of ABS Polymers. X. Influence of Particle Size and Graft Structure on Loss Modulus Temperature Dependence and Deformation Behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 2691–2704.
- [47] Wagner, E. R., & Robeson, L. M. (1970). Impact Polystyrene: Factors Controlling the Rubber Efficiency. *Rubber Chemistry and Technology*, 43, 1129–1137.
- [48] Hobbs, S. Y., Bopp, R. C., & Watkins, V. H. (1983). Toughened Nylon Resins. *Polymer Engineering and Science*, 23(7), 380–389.
- [49] Olagoke Olabisi (1997). Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymers. In *Handbook of thermoplastics*. (pp.135-160) Marcel Dekker, Inc.
- [50] Turley, S. G., & Keskkula, H. (1980). Effect of rubber-phase volume fraction in impact polystyrene on mechanical behaviour. *Polymer*, 21, 466–468.
- [51] Baer, M., Co, M., & Division, P. (1972). Studies on Heterogeneous Polymeric Systems, I. Influence of Morphology on Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 1109–1123.

[52] Sardelis, K., Michels, H. J., & Allen, G. (1983). Toughened Polystyrene Containing High cis- 1,4- Polybutadiene Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 3255–3268.

[53] Odian, G. (2004). Chain Transfer to Polymer. In *Principles of polymerization* (4th editio, pp. 250–254). State Island, New York.