

128a

25 Jan



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**EXTRUSION REACTIVA DE POLIAMIDAS  
CON POLIESTIRENO Y ELASTOMEROS  
FUNCIONALIZADOS**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A :  
**ANTONIO VAZQUEZ CRUZ**



MEXICO, D. F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1994



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

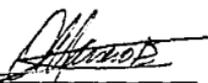


El jurado quedó integrado de la siguiente manera:

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

Presidente : Prof. Joaquín Palacios Alquisira  
Vocal : Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado  
Secretario : Prof. Octavio Manero Brito  
1er. Suplente : Prof. Lauro Bucio Galindo  
2do. Suplente : Prof. Modesto Javier Cruz Gómez

El presente trabajo fue desarrollado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

  
Dr. Octavio Manero Brito  
Asesor del tema

  
Ing. Ernesto Sánchez Colín  
Supervisor técnico

  
Antonio Vázquez Cruz  
Sustentante

**A MI MADRE**

**Por su incansable apoyo**

**en todo momento**

## A G R A D E C I M I E N T O S

Mi reconocimiento al Dr. Octavio Manero Brito y al Ing Ernesto Sánchez Colín por la dirección y apoyo en el desarrollo de ésta tesis.

Mis agradecimientos para las siguientes personas por las facilidades prestadas en el uso y manejo del equipo requerido :

QUIMICO Miguel Angel Canseco Martínez I. I. M.

I. QUIMICO Alfredo Maciel Cerda I. I. M.

Al Dr. Luis Fco. Ramos del Valle C. I. Q. A.

M. en C. Carlos González Roa C. I. Q. A.

Ing. Rodrigo Cedillo Garcia C. I. Q. A.

Por el apoyo y entusiasmo que se brindó, durante nuestra estancia en el Centro de Investigación en Química Aplicada (Saltillo Coah. ).

Mis más sincero agradecimiento para:

Carlos Sánchez Alvarado

Luis Fernando Pérez Hernández

Adrian Palma Pardínez

Rosa Ma. Corona Flores

Ma. Bertha Patricia Rodríguez Delgado

Alma Verónica López Alarcón

por su gran amistad y el invaluable respaldo que siempre recibí de ellos.

A todos los compañeros y amigos del Instituto de Investigaciones en Materiales.

## INDICE GENERAL

RESUMEN .....	1
OBJETIVOS .....	2
CAPITULO 1	
INTRODUCCION .....	3
CAPITULO 2	
ANTECEDENTES TEORICOS .....	5
2.1 Efecto del diámetro de partícula .....	6
2.2 Análisis de transición (vítreo/dúctil) .....	8
2.3 Modelo de interacción para la miscibilidad de copolímeros .....	12
2.4 Mezclas de dos copolímeros teniendo un monómero común .....	14
2.5 Mezclas de nylon/ABS .....	18
CAPITULO 3	
DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	28
3.1 Materias primas .....	29
3.2 Procedimiento experimental .....	30
3.3 Instructivo para la extrusión de mezclas .....	32
3.3.1 Sistema de extrusión : Nylon .....	32
3.3.2 Sistema de extrusión : SAN .....	32
3.3.3 Sistema de extrusión : SAN/SMA .....	32
3.3.4 Sistema de extrusión : Ny/SAN/SMA/SANG .....	32
3.3.5 Sistema de extrusión : Ny/SAN/SMA/TPR .....	33
3.3.6 Secuencia de procesamiento .....	33
3.4 Especificaciones de equipo de proceso .....	35

3.4.1	Mezcladora rheomix .....	35
3.4.2	Extrusor monohusillo Haake Rheocord .....	35
3.4.3	Extrusor de doble husillo Werner & Pfleiderer .....	35
3.4.4	Inyectora de plásticos .....	37
3.5	Condiciones de proceso en el extrusor de doble husillo .....	40
3.6	Especificaciones de equipo de análisis	42
	PRUEBAS MECANICAS	
3.7	Procedimiento de cálculo del módulo elástico.....	43
3.8	Propiedades mecánicas de materiales base .....	46

## CAPITULO 4

### RESULTADOS Y ANALISIS DE PROCESAMIENTO

4.1	MEZCLADO (etapa I)	
4.1.1	Torque de mezclado (Ny/SAN/SMA) .....	49
4.1.2	Torque de mezclado (Ny/SAN/SMA/SANg) .....	50
4.2	EXTRUSION CON HUSILLO SIMPLE (etapa II)	
4.2.1	Torque de extrusión (Ny/SAN/SMA/SANg) .....	51
4.2.2	Torque de extrusión (Ny/SAN/SMA/TPR) .....	51
4.3	PRUEBAS MECANICAS	
4.3.1	Esfuerzo a la cedencia .....	52
4.3.2	Módulo elástico .....	53
4.3.3	Porcentaje de elongación .....	53
4.4	EXTRUSION EN DOBLE HUSILLO (etapa III)	
	(a)..Sistemas (Ny/SANg, Ny/TPR)	
4.4.1.a	Impacto izod .....	54
4.4.2.a	Esfuerzo a la cedencia .....	55
4.4.3.a	Módulo elástico .....	56
4.4.4.a	Temperatura de deflexión por calor .....	56

4.4.5.a	Porcentaje de elongación .....	57
	POLIBUTADIENO FUNCIONALIZADO CON 8 % EN PESO	
	DE ANHIDRIDO MALEICO (Hf-8)	
4.5	Sistemas (Hf-8/H-5,000)	
4.5.1	Esfuerzo a la cedencia .....	57
4.5.2	Temperatura de deflexión por calor (HDT) .....	58
4.5.3	Impacto izod .....	58
4.5.4	Porcentaje de elongación .....	59
4.6	Sistemas (Hf-8/H-10,000)	
4.6.1	Torque de mezclado .....	59
4.6.2	Torque de extrusión .....	59
4.6.3	% de elongación .....	60
4.6.4	Esfuerzo a la cedencia .....	61
4.6.5	Módulo elástico .....	61
4.7	Sistema (Hf-8/H-13,000)	
4.7.1	Torque de mezclado .....	61
4.7.2	Torque de extrusión .....	62
4.8	ANÁLISIS COMPARATIVO DE TRABAJOS OBTENIDOS, EN RELACION CON LOS RESULTADOS DE TRABAJOS AFINES.....	63
	ANÁLISIS TÉRMICO ( DSC Y TGA )	
5.8.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	66
5.8.2	Análisis termogravimétrico (TGA).....	68
5.8.3	Gráficas de resultados.....	71
	CAPITULO CINCO	
	CONCLUSIONES	
	Conclusiones .....	111

## ANEXOS

### Anexo A

Termogramas (DSC) de calorimetría diferencial de barrido de las mezclas de reacción N-6, y SAN/SMA

(90/10) con diferentes tipos de elastómeros (SANG, TPR-411, SEBS, SEBSf, y Hf-8 en diferentes lubricantes) .....95

### Anexo B

Termogramas (TGA) para obtener las temperaturas de descomposición de las mezclas de reacción de N-6 y SAN/SMA con diferentes tipos de elastómeros (SANG, TPR-411, SEBS, SEBSf, y Hf-8 en diferentes lubricantes) ...103

## CAPITULO SEIS

BIBLIOGRAFIA .....113

## G L O S A R I O

### ABREVIATURA DE POLIMEROS

- ABS : Poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno)
- ABSf : Poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) funcionalizado con anh. maleico al 1 %
- AN : Acrilonitrilo.
- H-5,000 : Polibutadieno de peso molecular 5,000 (en investigación)
- H-10,000 : Polibutadieno de peso molecular 10,000 ( " )
- H-13,000 : Polibutadieno de peso molecular 13,000 ( " )
- H-f8 : Polibutadieno funcionalizado con anhídrido maleico al 8% en peso.
- HIPS : Poliestireno de alto impacto.
- MA : Anhídrido maleico.
- Ny : Nylon .- Al señalar Ny, nos estamos refiriendo al Ny-6.
- Ny-6 : Poliamida, cuyo nombre comercial es Nylon-6.
- Pbut. : Término empleado para referirnos al Polibutadieno.
- PEMA : Poli(etil-metacrilato).
- PMMA : Poli(metil-metacrilato).
- PS : Poliestireno.
- SAN : Poli(acrilonitrilo-estireno)
- SAN-22.5 : Poli(acrilonitrilo-estireno) con 22.5 % en peso de acrilonitrilo
- SAN-25 : Poli(acrilonitrilo-estireno) con 25 % en peso de acrilonitrilo.
- SANg : Poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) con una estructura núcleo (Pbut)-cnvolvente(SAN-25).
- SANg : Poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno).- terpolimero de Pbut/SAN-22.5 en proporción 1/1 en el que el 40 % del SAN-22.5 esta injertado al Pbut.
- SEBS : Poli(estireno-etileno-butileno-estireno)
- SEBSf : Poli(estireno-etileno-butileno-estireno) funcionalizado con anhídrido maleico al 2 % en peso.
- SMA : Poli(estireno-anhídrido maleico)
- SMA-14 : Poli(estireno-anhídrido maleico) con 14 % en peso de anhídrido maleico

## RESUMEN

La inmiscibilidad provoca una alta tensión interfacial que hace difícil dispersar los componentes durante el mezclado en un proceso de extrusión, además de que se origina una pobre adhesión interfacial en el estado sólido, lo que causa fallas mecánicas prematuras. Este problema se resuelve con el proceso de injertado, incorporando una fase de hule a una matriz termoplástica por medio de la reacción interfacial de componentes funcionalizados.

Para la inclusión de partículas de hule en una matriz de material termoplástico, se usa un terpolímero como el ABS [poli(acrilonitrilo-butadieno -estireno)] y de fase continua se emplea una poliamida como el nylon-6.

Al ABS se incorpora un polímero miscible con la fase SAN del mismo ABS y que además podrá reaccionar con el nylon cuando los dos coinciden en la interfase nylon-SAN; al ABS usado en este trabajo se le asigna el término SANg (SAN injertado).

Considerando la ventaja de que SAN y SMA son miscibles dentro de rangos de composición permisibles, el anhídrido maleico es el grupo funcional reactivo que a la vez induce la compatibilización. Se puede entender que una mezcla es homogénea si existe una sola  $T_g$  de mezclado y esto ocurre a casi iguales proporciones de acrilonitrilo en SAN y anhídrido maleico en SMA, relacionados en una gráfica de miscibilidad termodinámica.

Además del sistema Ny-SAN-SMA-SANg, también se estudia la inclusión de elastómeros como el TPR-411 (hule termoplástico), R-131 (Polibutadieno funcionalizado con anhídrido maleico al 8 %), SEBS (Poli(estireno-etileno-butileno-estireno)) y SEBSf funcionalizado con anhídrido maleico al 2 % en peso. Se determinan propiedades mecánicas a las muestras extruidas, tales como esfuerzo a la cedencia, resistencia al impacto, módulo elástico, % de elongación; se realizan análisis de temperatura de deflexión por calor (HDT), análisis calorimétrico diferencial (DSC) y análisis de termogravimetría (TGA).

## OBJETIVOS

- 1.-Obtener mezclas homogéneas en aleaciones de SAN/SMA, con el objeto de usarlos como compatibilizantes en sistemas con nylon-6.
- 2.-Hacer una selección de las mezclas más procesables por extrusión en el laboratorio, de sistemas que contengan N-6/SAN/SMA/SANg; considerando que las proporciones de cada componente se escogerán en función de los resultados en la primera parte de los objetivos.
- 3.-Incorporar a las mezclas, polímeros termoplásticos como el TPR 411, y elastómeros funcionalizados con anhídrido maleico, para establecer una comparación con los sistemas en que se use SAN injertado en polibutadieno (SANg).
- 4.-Hacer un escalamiento a nivel piloto de las mezclas seleccionadas en la segunda parte de los objetivos, con el interés de observar si se presentan o no cambios en las propiedades de los productos que se obtengan.
- 5.-Determinar las propiedades físicas y térmicas de los sistemas elegibles, para relacionarlos con los componentes de partida y así establecer tanto ventajas como desventajas en cada proceso, en el laboratorio como a nivel piloto.

## INTRODUCCION

Recientemente, muchos investigadores se han avocado a la tarea de estudiar sistemas en los que intervienen una variedad de copolímeros previamente manufacturados; las mezclas en ocasiones presentan propiedades físicas muy interesantes (2-7). En la mayoría de los casos se tratan de optimizar las propiedades mecánicas, tales como resistencia al impacto, esfuerzo a la ruptura, % de elongación o esfuerzo a la cedencia, las cuales en conjunto tienen una relación directa con la aplicación y la utilidad que se les pueda dar a estos materiales en diferentes áreas de consumo, como pueden ser autopartes, y en general, componentes de cualquier tipo de industria, ya sea naviera, aeronáutica, militar y en un sinnúmero de actividades. Con esto se quiere poner énfasis en que cada vez se orientan mayores recursos y se insiste en encontrar materiales plásticos con las características más idóneas, según las necesidades que se requieran cubrir; por ejemplo, se puede dar el caso de que algunos materiales resultan obsoletos frente a la nueva tecnología, porque se mejore en cuanto a costos de producción, o porque el nuevo producto supere en aspectos de calidad al anterior.

La reología es otra propiedad a la que se debe prestar especial atención (8-10), pues aparte de que está ligada por completo a las propiedades finales del producto, es fundamental en cuanto al método de procesamiento a que se sometan los copolímeros de partida.

El torque de procesado que se deba aplicar, la viscosidad, el comportamiento newtoniano o no newtoniano con respecto a la

temperatura, y en general las propiedades viscoelásticas son algunos de los factores que intervienen directamente en la etapa de producción, en relación con la potencia que deban desarrollar los equipos, los consumos y las pérdidas de energía por disipación, así como la viabilidad de las operaciones que se pretendan llevar a cabo.

De la familia de las poliamidas, el nylon-6 es un material con excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la abrasión (11) y resistencia química. En este trabajo se buscarán conjugar las características del nylon-6 (12) y algunos copolímeros como el SAN [poli(acrilonitrilo-estireno)], o el SMA (poli(estireno-anhídrido maleico)) con el objeto de aprovechar sus cualidades de reforzamiento a la cedencia y resistencia térmica respectivamente. Con la vibración al que se someten algunos materiales, se produce un debilitamiento en las estructuras rígidas y con el fin de disminuir este efecto se recomienda incorporar una fase elastomérica al sistema. En esta etapa se plantea la posibilidad de estudiar varias alternativas, probando elastómeros como el IR (SAN injertado de RESISTOL), TPR-411 (hule termoplástico de NEGROMEX), R-131 (Poli-butadieno funcionalizado de RICON\*) combinado con polibutadienos de bajo peso molecular que hacen la función de lubricación, y por último se emplea al SEBS (poli(estireno-etileno-butileno-estireno) y SEBSr (SEBS funcionalizado con anhídrido maleico al 2 % en peso) con el fin de obtener información más general de estos elastómeros para la selección y optimización de su uso en los métodos de procesamiento.

\* Ricon Resins, Inc.

CAPITULO DOS

ANTECEDENTES TEORICOS

## ANTECEDENTES TEORICOS

### 2.1.- EFECTO DEL DIAMETRO DE PARTICULA

Se ha hecho común obtener plásticos reforzados mediante la mezcla de polímeros quebradizos con polímeros dúctiles, en los que el polímero dúctil normalmente hace la función de matriz; la característica de la matriz consiste en formar la fase que se encuentre mejor distribuida y en mayor proporción (13).

No obstante que el sistema N-6 / SAN es una combinación dúctil/rígido, la mezcla por sí sola no resulta ser un material resistente, por lo que se hace necesario agregar un complemento al sistema inicial (14).

Los plásticos reforzados por inclusión de partículas de hule en una matriz de polímero rígido, constituyen un grupo importante de polímeros comerciales; los HIPS ( poliestireno de alto impacto ) y el ABS forman parte de este grupo y básicamente son sistemas en dos fases, constituidos por partículas de hule cuyo tamaño es del orden de micras que se encuentran dispersas en una matriz de polímero rígido.

Lo que comunmente se acepta en el mecanismo de reforzamiento por hule, es que la energía de impacto es absorbida por entrecruzamiento y ductilidad (15,16).

Entre los factores que influyen para tratar de mejorar la resistencia al impacto de una mezcla de polímeros, está la cantidad empleada de hule; el tamaño, morfología (17-18) y espaciamiento entre las partículas, así como el grado de adhesión del hule a la matriz.

Estos factores, a la vez, están interrelacionados, de tal modo que si uno varía, los otros también lo hacen y es recomendable que al

estudiarlos se haga una adecuada selección de los modelos que mejor se ajusten al comportamiento físico del material.

De esta forma se puede observar que las mezclas presentan un cambio en su comportamiento físico precisamente cuando la distancia interpartícula tiene un valor crítico (19,20), el cual se podría considerar como un parámetro, para determinar si una mezcla de polímeros es dúctil o quebradiza, y si se busca aumentar su resistencia al impacto, incrementando la ductilidad de la matriz (tal como ocurre en las mezclas hule-nylon, las cuales son objeto de estudio en el presente trabajo).

La combinación de hule (funcionalizado en pequeñas proporciones con un grupo polar reactivo) y una matriz de nylon-6, genera un sistema con una fuerte adherencia a través de un enlace químico interfacial.

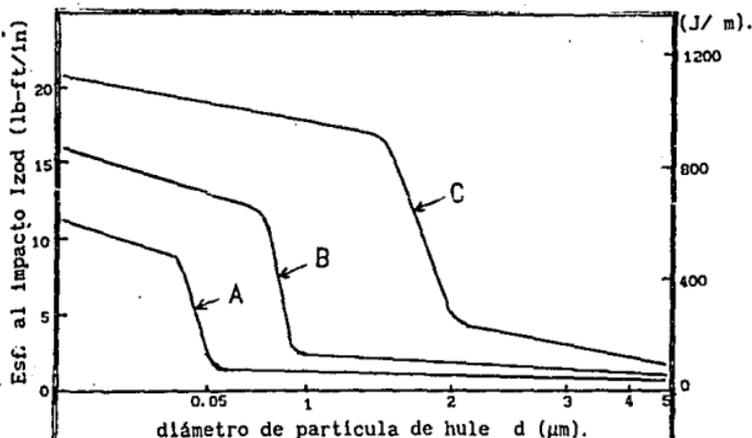


FIG. 1 .- Esfuerzo al impacto Izod contra el diámetro de partícula promedio  $d_n$  a adhesión constante  $G_a = 8100 \text{ J/m}^2$  y contenido de hule constante en la curva : A = 10 %, B = 15 %, C = 25 % en peso.

En la figura 1 se analiza el esfuerzo al impacto Izod para este sistema, como una función del diámetro de partícula de hule con tres diferentes porcentajes de composición en peso del mismo ( 10, 15 y 25%) y un valor de adhesión constante (  $G_a$  ) de  $8100 \text{ J/m}^2$ .

Si se tiene un 10 % de hule en la mezcla, el diámetro crítico (dc) es igual a  $0.045 \mu\text{m}$  (curva A), y si se aumenta el contenido de hule hasta un 25 %, el "dc" en este caso va a ser de  $1.75 \mu\text{m}$  (curva C), lo que significa que el dc aumenta en proporción directa con el contenido de hule. En cualquier curva, ya sea A, B o C se tiene un solo dc para un porcentaje de hule constante. Las mezclas con tamaño

de partícula menor al dc van a tener una estructura dúctil; y en relación a las mezclas con tamaño de partícula mayor al dc, van a presentar un comportamiento rígido con menor resistencia al impacto.

## 2.2.- ANALISIS DE TRANSICION (RIGIDO / DUCTIL )

El tamaño crítico de partícula varía en función de la fracción de volúmen de hule ( $\phi_r$ ); de modo que si se presenta un incremento en  $\phi_r$ , también habrá un aumento en el tamaño crítico.

A continuación se mencionan tres modelos que podrían predecir el comportamiento del esfuerzo al impacto, de los cuales se examinará al de mayor interés.

- i.- Modelo de área interfacial
- ii.- Modelo de concentración de partículas
- iii.- Modelo de distancia interpartícula

En este último modelo, se supone que el valor crítico se va a presentar para una distancia en la que interactúen las dos partículas más cercanas durante la fase de transición de un polímero rígido a uno más dúctil. El diámetro crítico ( $d_c$ ) de partícula estará dado por :

$$d_c = T_c [ ( \pi / ( 6 \phi_r ) )^{1/3} - 1 ] \dots\dots\dots(I)$$

$T_c$  = Distancia crítica interpartícula entre las dos superficies mas cercanas ( fig. 3 ).

$\phi_r$  = Fracción en volumen de hule

$$\phi_r = \rho_n W_r / [ ( \rho_n - \rho_r ) W_r + \rho_r ] \dots\dots\dots(II)$$

$\rho_n$  ,  $\rho_r$  = densidades del nylon y hule respectivamente

$W_r$  = Fracción en peso de hule

La figura 2 compara los valores de " $d_c$ " experimental y teórico como una función de  $\phi_r$ .

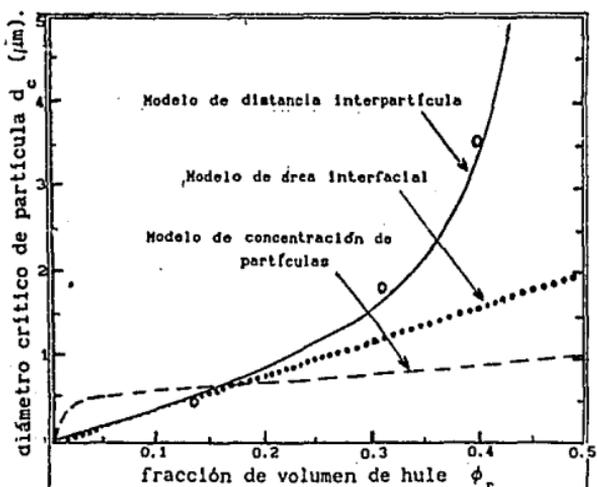
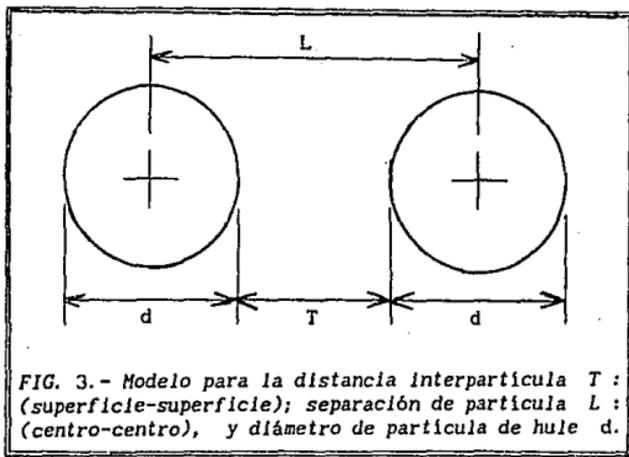


FIG. 2.- Diámetro crítico de partícula contra la fracción de volumen de hule. Las líneas (.....), (- - -), (-----) son resultados teóricos ; y los puntos ( o ) son resultados experimentales.  $T_c = 0.304 \mu\text{m}$ .



El modelo de distancia interpartícula da una muy buena predicción del "dc", no así los modelos de área interfacial y de concentración de partículas cuyos valores teóricos presentan una desviación muy acentuada con respecto a los resultados experimentales. La tabla 1 enlista los valores teóricos y experimentales que reporta el modelo de distancia interpartícula en la que se puede observar una excelente aproximación.

TABLA 1.- Tamaño crítico de partícula experimental y teórico para la etapa de transición de rígido a dúctil en fracturas por impacto izod basado en el modelo de distancia interpartícula.

fracción en peso de hule $W_r$	fracción en volumen de hule $\phi_r$	diámetro crítico de partícula $d_c$ ( $\mu\text{m}$ )	
		teórico*	experimental
0.10	0.128	0.51	0.48
0.15	0.189	0.76	0.76
0.25	0.306	1.58	1.73
0.34	0.408	3.57	3.60

\*  $T_c = 0.304 \mu\text{m}$  calculado por la ecuación 1 y usando el valor experimental  $d_c$  a un  $W_r = 0.15$ .

La etapa de conversión de rígido a dúctil se puede ver con más claridad, graficando el esfuerzo al impacto en función de la distancia interpartícula, tal como aparece en la figura 4; en esta figura se observa una transición cuando la distancia interpartícula  $T$  es igual a  $0.304 \mu\text{m}$ , independientemente de la fracción de volumen de hule usada. En la región de mayor resistencia al impacto, se presenta un incremento en dichos valores conforme se aumenta la fracción de volumen de hule.

TABLA 2. - Aumento del esfuerzo al impacto izod como resultado de aumentar la fracción en volumen de hule.

	fracción en peso de hule	fracción en volumen de hule	esf. al impacto (lbsr-ft/in)
curva A	0.10	0.128	12.7
curva B	0.15	0.189	15.5
curva C	0.25	0.306	20.0

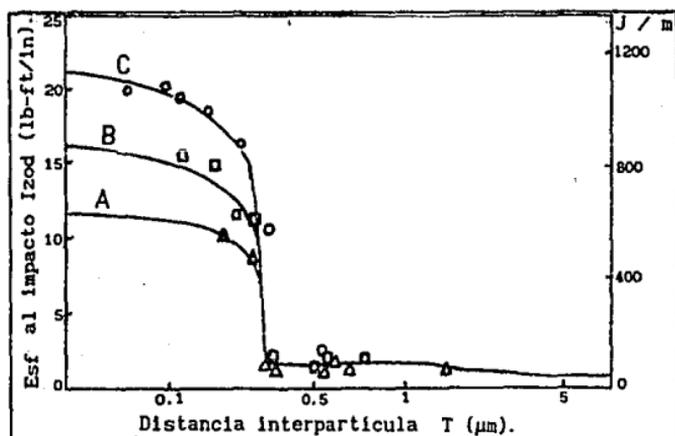


FIG. 4. - Resistencia al impacto contra distancia interpartícula  $T$ , mostrando que la transición ocurre cuando hay un valor crítico  $T_c$ , que es independiente de la fracción de volumen de hule. Contenidos de hule .- curva C : 25 % , curva B : 15 % , curva A : 10 %.

Aquí se plantean las posibilidades de considerar que:

- 1.- Una mezcla será mas dúctil si la distancia interpartícula es mas pequeña que el valor crítico.
- 2.- Una mezcla será quebradiza, si la distancia interpartícula es mayor que el valor crítico.

### 2.3.- MODELO DE INTERACCION PARA LA MISCIBILIDAD DE COPOLIMEROS

En muchos ejemplos de mezclas de polímero, generalmente se considera al calor exotérmico de mezclado como un criterio termodinámico de miscibilidad, dado que las contribuciones entrópicas son muy pequeñas en cada sistema (21). Originalmente Flory-Huggins desarrollaron un modelo para mezclas polímero-polímero en el que se supone a la entropía de mezclado como:

$$\Delta S_m = -R ( V_A + V_B ) ( ( \phi_A \ln \phi_A ) / \bar{V}_A + ( \phi_B \ln \phi_B ) / \bar{V}_B )$$

↑.....(III)

donde .-  $\Delta S_m$  : entropía de mezclado (cal/°K)  
R : Constante general de los gases ideales (cal/mol°K)  
 $\bar{V}_i$  : volumen molar de cada componente i (lt/mol)  
 $V_A, V_B$  = Volúmenes reales de los componentes que hay en la mezcla (lt) .

(\*) en la ecuación III se puede deducir que el efecto del volumen molar ( $\bar{V}_i$ ) es muy importante, debido a que es proporcional al peso molecular del componente i ( $M_i$ ); como  $M_i$  para polímeros normalmente es muy alto, entonces  $\bar{V}_i$  también lo va a ser, dando como resultado que la entropía adquiera un valor muy cercano al cero.

Para que se dé la miscibilidad, es necesario que la energía libre de mezclado :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \dots\dots\dots(V)$$

donde .-  $\Delta G_m$  : Energía libre de mezclado (cal)  
 $\Delta H_m$  : Entalpía de mezclado (cal)  
 $T$  : Temperatura absoluta ( $^{\circ}K$ )

sea negativa; sin embargo, esto no es una condición suficiente, debido a que las condiciones de estabilidad requieren además para mezclas binarias que

$$\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_1^2 > 0 \dots\dots\dots(VI)$$

donde :  $\phi_1$  = fracción volumen de cualquier componente.

El calor de mezclado estará descrito por :

$$\Delta H_m = (V_A + V_B) B \phi_A \phi_B \dots\dots\dots(VI)$$

aquí :

$B$  : densidad de energía de interacción binaria (cal/lt)

$$B / RT = x_A / \bar{V}_A = x_B / \bar{V}_B \dots\dots\dots(VII)$$

$x_1$  : fracción mol del copolímero 1.

El modelo de interacción binaria para el calor de mezclado puede ser ampliado a mezclas de multicomponentes como sigue :

$$\Delta H_m / V = \sum_{i>j} B_{ij} \phi_i \phi_j \dots\dots\dots(VIII)$$

$V$  = volumen total de la mezcla (lt)

$$V = \sum_i V_i \dots\dots\dots(IX)$$

La notación de la suma en la ecuación IX, excluye términos con subíndice  $i = j$  y el doble conteo de términos con  $i \neq j$  para no

dejar de tomar en cuenta que  $B_{ij} = B_{ji}$ , y poder afirmar que las condiciones de miscibilidad solo pueden ser satisfechas por un parámetro de interacción negativa.

#### 2.4. - MEZCLAS DE DOS COPOLIMEROS, TENIENDO UN MONÓMERO COMÚN

El papel que juegan las interacciones intramoleculares como un factor en la miscibilidad de mezclas se puede reflejar en la combinación de copolímeros con otro polímero; por ejemplo, el SAN es miscible con el PMMA (poli(metil-metacrilato)) y PEMA (poli(etil-metacrilato)), para proporciones bien definidas en el contenido de acrilonitrilo, pero ni el poli(acrilonitrilo) ni el poliestireno son miscibles con el PMMA o el PEMA; esto obedece a que el parámetro de interacción molecular de los monómeros que constituyen el copolímero es positivo, lo que significa que esos mismos monómeros se van a repeler cuando formen parte de un conjunto de tres componentes; para estos casos se puede determinar el parámetro de interacción efectiva (22-25), según :

$$B = B_{13} \phi_1' + B_{23} \phi_2' - B_{12} \phi_1' \phi_2' \dots\dots\dots(X)$$

donde : 1 ,2 y 3 son los monómeros participantes en el sistema.

El modelo de interacción binaria puede ser desarrollado para casos en el cual A es un copolímero formado por los monómeros 1 y 2; mientras que B esté formado por los monómeros 1 y 3 . El calor de mezclado en este caso estará dado por :

$$\Delta H_m = (V_A + V_B) \sum_{j>1} B_{1j} \phi_1 \phi_j - V_A B_{12} \phi_1' \phi_2' - V_B B_{13} \phi_1'' \phi_2'' \dots \dots \dots (XI)$$

donde el primer término de la derecha nos da el calor de mezclado para la combinación relativa de los tres homopolímeros y los otros dos términos son el "calor de mezclado" de los copolímeros A y B, relativo a las mismas bases. Entonces, como la diferencia es el calor de mezclado de los dos copolímeros, la  $\phi_1'$  nos va a dar la composición de A y la  $\phi_1''$  la composición de B con lo que podemos eliminar  $\phi_1$  de la ecuación (XI), considerando que :

$$\phi_1 = \phi_1' \phi_A + \phi_1'' \phi_B, \quad \phi_2 = \phi_2' \phi_A$$

y  $\phi_3 = \phi_3'' \phi_B \dots \dots \dots (XII)$

donde :  $\phi_1'$  es la fracción volumen del componente i en el copolímero A.

$\phi_1''$  es la fracción volumen del componente i en el copolímero B.

para obtener el parámetro de interacción efectiva en el mezclado de los copolímeros A y B después del rearrreglo algebraico.

$$\frac{\Delta H_m}{\phi_A \phi_B V} = B = B_{12} \phi_2' (\phi_2' - \phi_3'') + B_{13} \phi_3'' (\phi_3'' - \phi_2') + B_{23} \phi_2' \phi_3'' \dots \dots \dots (XIII)$$

Debido a que los copolímeros de estireno y acrilonitrilo ( SAN ) son miscibles con copolímeros de estireno y anhídrido maleico ( SMA ), se ha motivado el interés por el estudio de estas mezclas, ya que esta miscibilidad solo se da en una cierta zona de composición entre SAN y SMA; el análisis en la ecuación XIII se simplifica si se considera que S = 1, AN = 2, y MA = 3.

En la figura 5, la región de miscibilidad para este mapa de

composición del copolímero va a estar situado casi en la línea de  $45^\circ$ , en el área donde  $\phi_2' \cong \phi_3' \equiv \phi$ . Sustituyendo estas condiciones en la ecuación anterior, se obtiene la siguiente simplificación :

$$B = B_{23} \phi^2 \quad \dots\dots\dots (XIV)$$

De la ecuación XIV, se observa que el límite de miscibilidad de copolímeros con altos pesos moleculares solo puede ocurrir si  $B_{23} < 0$ .

Es decir, que las unidades de AN deben de interactuar exotérmicamente con MA para alcanzar estos resultados.

Como podría esperarse, se sugiere que haya alguna tolerancia en el contenido de AN y MA de los dos copolímeros .

Con el objeto de definir las coordenadas de  $\theta$  y  $\phi$  en la figura 5, se supone que  $B_{12} \cong B_{13}$  (sabiendo que ambos son positivos) y considerando esta información, el punto P estará definido por :

$$\phi_2' = \phi ( 1 + \tan \theta ) \quad \dots\dots\dots (XV)$$

$$\phi_3' = \phi ( 1 - \tan \theta ) \quad \dots\dots\dots (XVI)$$

Con estas nuevas coordenadas y la suposición de simetría, la ecuación 13 podrá ser reescrita como:

$$B = B_{12} \phi^2 ( 4 \tan^2 \theta + B_{23}/B_{12} ( 1 - \tan^2 \theta ) ) \quad \dots\dots (XVII)$$

Entonces, a lo largo de la línea discontinua el parámetro de densidad de energía va a ser igual a cero ( $B=0$ ), la pendiente de dicha línea y de su simétrica van a estar dadas por :

$$\tan \theta = \pm ( - B_{23} / ( 4 B_{12} - B_{23} ) )^{1/2} \quad \dots\dots (XVIII)$$

El valor de  $B$  es negativo dentro de la región delimitada por las líneas y es positivo fuera de ellas.

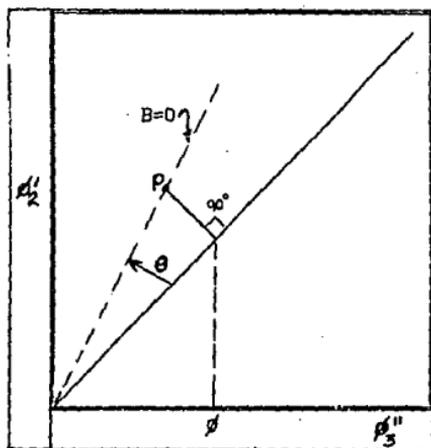


Figura 5.- Distribución de la gráfica de miscibilidad, con la composición de 2 ( $\phi_2'$ ) en función de la composición de 3 ( $\phi_3''$ ).<sup>2</sup>

## 2.5.- MEZCLAS DE NYLON - ABS

En la determinación de la entalpia de mezclado ( $\Delta H_m$ ) para el sistema nylon-6/ABSr (poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) injertado con anhídrido maleico al 1 % en peso), se presenta una dependencia casi lineal a medida que se aumenta el contenido de nylon (fig. 6).

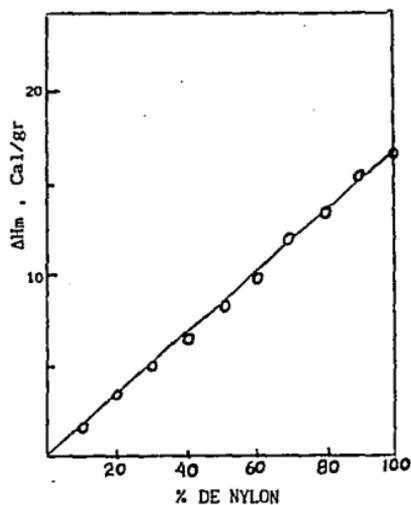


Figura 6.- Calor de fusión ( $\Delta H$ ) para las mezclas de nylon/ABSr.

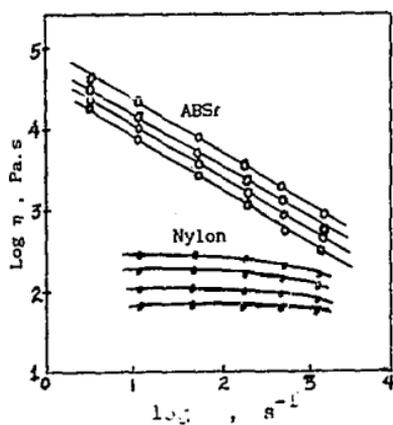


Figura 7.- Curvas de flujo para el nylon y el ABS a distintas temperaturas.

En las gráficas logarítmicas de viscosidad ( $\eta_a$ ) en función de la rapidéz de corte ( $\dot{\gamma}$ ) de las mezclas Nylon-6/ABSr (figs. 7 y 8), existe una fuerte dependencia de la viscosidad con el contenido de ABSr para valores de  $\dot{\gamma}$  entre  $10$  y  $10^3 \text{ seg}^{-1}$  mientras que el nylon exhibe un comportamiento más parecido al de los líquidos newtonianos, si se estudian individualmente; la viscosidad de la mezcla es bastante elevada si se llega a tener un contenido de ABSr mayor al 60 % .

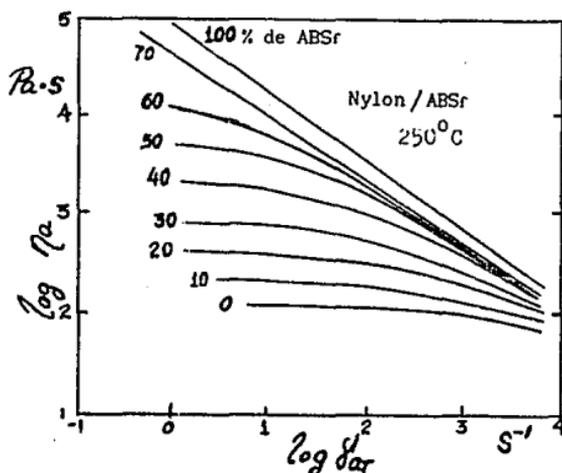


Figura 8 .- Curvas de viscosidad ( $\eta_a$ ) en función de la rapidéz de corte ( $\dot{\gamma}_a$ ) para mezclas de nylon/ABSr a diferentes composiciones y a  $250^\circ\text{C}$

El índice de ley de potencia ( $n$ ) se mantiene constante e igual a la unidad si la proporción de ABSr es menor al 30 % (fig. 9). Cuando se rebasa este porcentaje hay una disminución en el valor de  $n$  hasta llegar a 0.3 si el ABSr se mezcla en un 70 % ; para porcentajes más elevados el  $n$  se mantiene casi constante. Las propiedades físicas

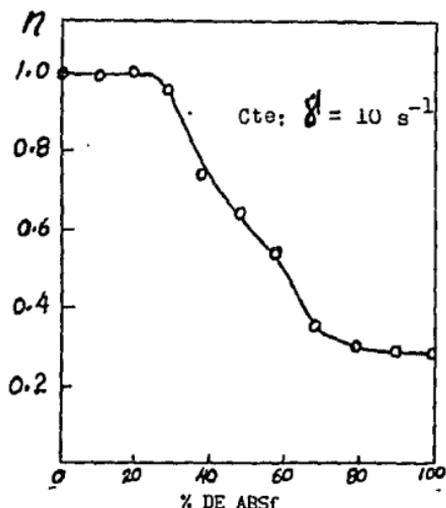


Figura 9.- Influencia de la composición en el índice de ley de potencia ( $\eta$ ) para las mezclas de nylon/ABSr a rapidez de corte ( $\dot{\gamma}$ ) constante.

también son una función de la proporción en que se maneja la mezcla nylon-6/ABSr ; si el ABSr fluctúa entre 10 y 20 % el esfuerzo al impacto izod va a ser menor que el del nylon, pero arriba del 25 % de ABSr empieza a haber un incremento repentino hasta alcanzar un máximo alrededor del 40 % . El máximo valor alcanzado del esfuerzo al impacto izod es de 120 Kgr-cm/cm.

Es de esperarse que las mezclas de nylon-6 con ABSr sean más dúctiles que las mezclas correspondientes con SAN, y una mezcla de nylon-6 / ABSr presentará una mayor elongación a la ruptura que el ABSr puro, pero la resistencia al impacto de las mezclas serán menores.

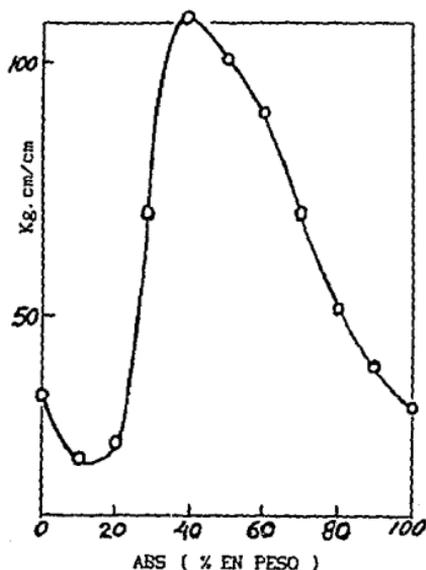


Figura 10.- Esfuerzo al impacto izod para mezclas nylon/ABSr en función del contenido de ABSr.

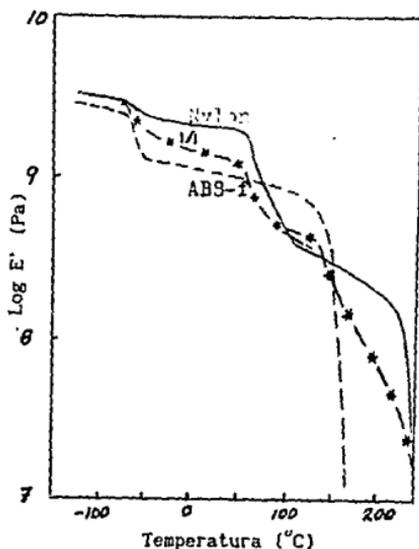


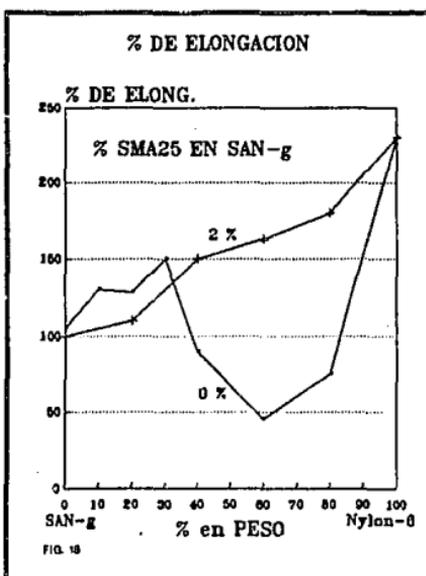
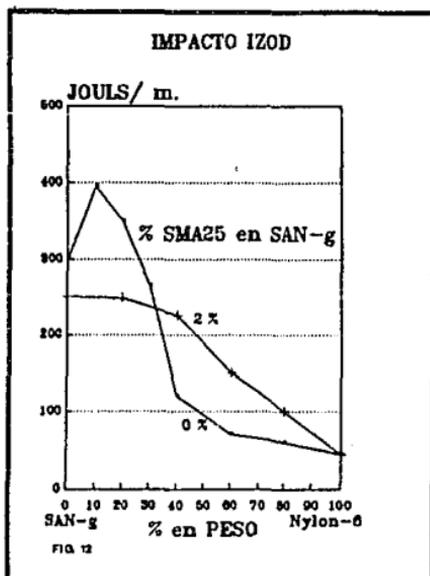
Figura 11.- Módulo de almacenamiento ( $E'$ ) para el ABSr, nylon y su mezcla 1/1 en función de la temperatura y a 20 Hz.

En las mezclas de Nylon-6 / ABS en proporción 1/1 se detectan tres valores distintos de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) por análisis dinámico mecánico (DMA), los cuales corresponden al Pbut., el nylon-6 y el SAN-25 que se encuentran en la mezcla, lo que nos sirve de referencia en el análisis diferencial de barrido (DSC) para definir si contamos con una sola  $T_g$  en toda una mezcla. Si un sistema de polímeros tiene dos o más valores de  $T_g$ , se trata de una mezcla heterogénea; pero si en el sistema de varios polímeros sólo se detecta una  $T_g$ , entonces se tiene una mezcla homogénea. Es posible pasar de una mezcla heterogénea a una homogénea mediante el uso de un

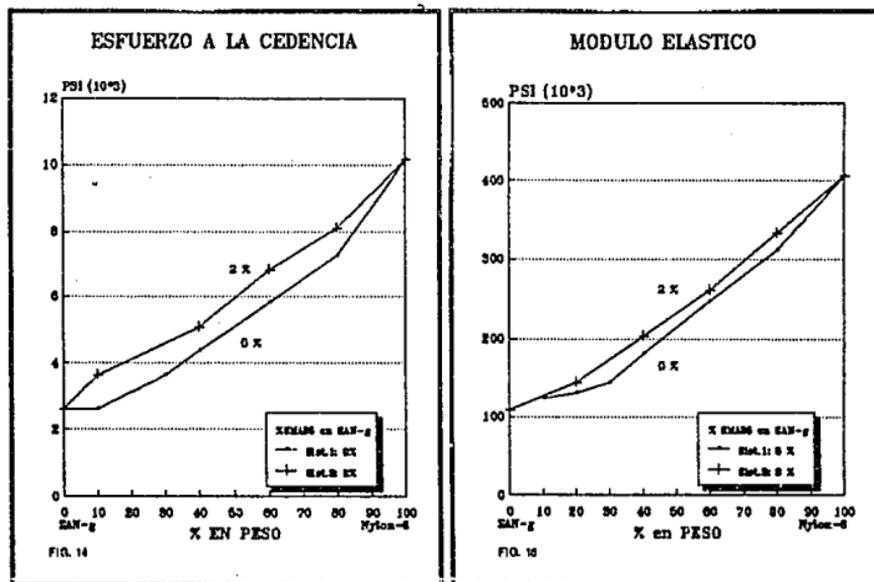
compatibilizante que elimine la tensión interfacial entre las partículas de diferentes polímeros. En la selección del ABS, ya se ha diseñado una estructura con Pbut/SAN-22.5 en proporción 1/1 en el que el 40 % del SAN-22.5 está injertado al Pbut. y al producto resultante se le asignó el término de SANg (26-29).

Aún cuando la adición de pequeñas cantidades de SMA al SANg no altera las propiedades de este último de un modo significativo se encontró que el SMA-25 es un compatibilizante efectivo para el sistema nylon-6/SANg; con la adición de SMA-25 se prevé que disminuirá el % de elongación a la ruptura, aún cuando existe la ventaja de que con esta modificación se podrá conseguir un sistema homogéneo.

En las figuras del 12 al 15 se comparan las propiedades mecánicas en función del contenido de nylon para el 2 % de SMA-25, relacionándolo con el caso en el que no se usa el compatibilizante.



El impacto izod muestra un comportamiento más complejo, pero ésta propiedad está mejorada por el compatibilizante solo cuando el nylon es la fase que está en mayor proporción.



Tanto el esfuerzo a la cedencia como el módulo elástico se incrementan ligeramente con la presencia de SMA-25. La figura 16 muestra como cambia el esfuerzo al impacto conforme aumenta la cantidad de SMA-25 en SANG; se observa un nivel óptimo entre 2 y 5% de SMA-25, y el incremento inicial refleja los beneficios del acoplamiento de fases y la dependencia con los cambios de morfología; la pendiente negativa es característica de una pérdida en la morfología óptima al vitrificarse por reacción excesiva o por otras posibles causas. Si el SANG se combina con exceso de SMA-25, la mezcla perdería resistencia al impacto, mientras que con bajas proporciones de SMA-25

### IMPACTO IZOD

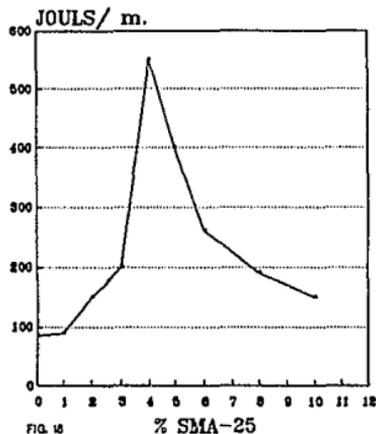


FIG. 16

Línea en función del contenido de SMA-25 que hay en el SANG (poli(ortociantril-*iso*-butadieno-estireno) funcionalizado).

### % DE ELONGACION

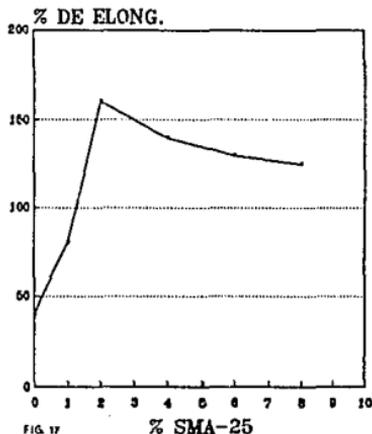
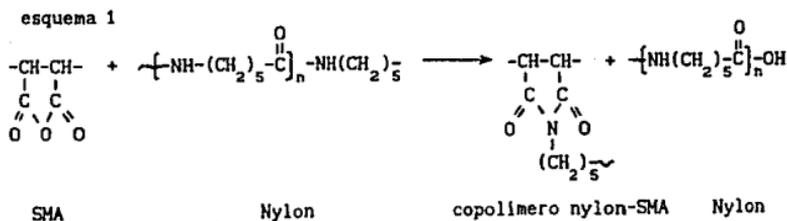


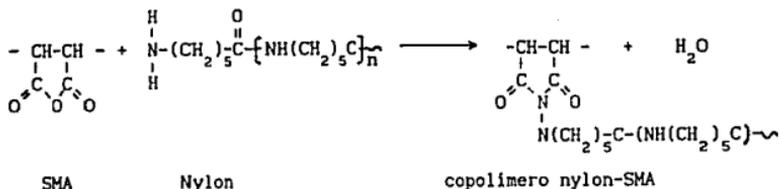
FIG. 17

% de Elong. en función del SMA-25 que contiene el SANG (poli(ortociantril-*iso*-butadieno-estireno) injertado con cat. m).

no se daría tal caso. Para mezclas que contienen el 60% de nylon-6, la fase SANG necesita un determinado contenido de SMA-25, para tener unidades reaccionantes de anhídrido maleico, equivalentes a los grupos amino que hay en el extremo de cada cadena, suponiendo que solo se presente reacción con el nylon; dado que está muy cerca del nivel óptimo en la figura 17, es válido suponer que la estequiometría influye en una buena proporción, según las siguientes reacciones.

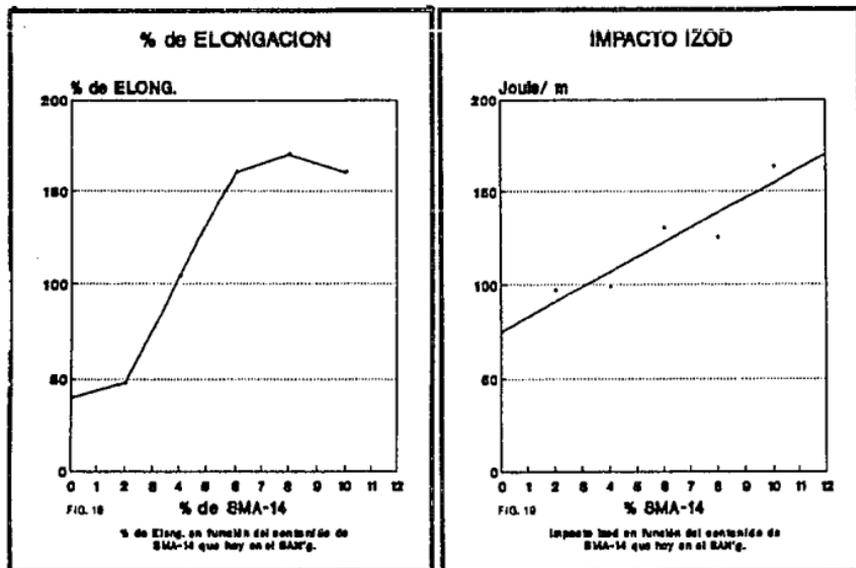


esquema 2



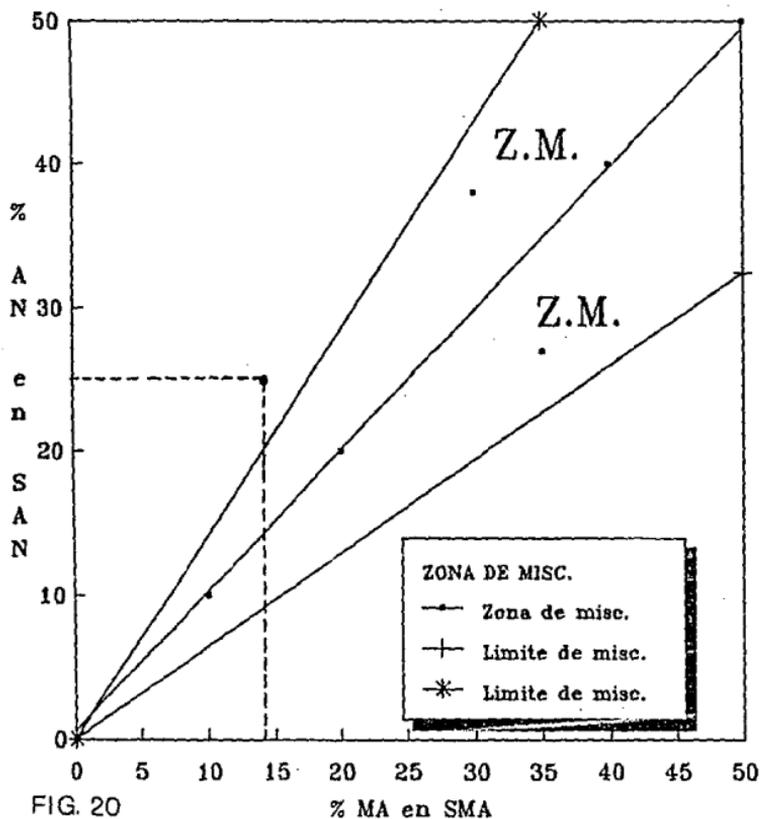
En las reacciones anteriores, se observa que los grupos anhídrido del anhídrido maleico, pueden reaccionar, ya sea con las amidas (esquema 1), o con los grupos amino (esquema 2) de la poliamida nylon-6. Es más factible que la reacción se realice por el esquema 2, debido a la mayor reactividad de los grupos amino; en ausencia de grupos amino terminales y con suficiente tiempo de reacción se pueden tener las condiciones para facilitar el esquema de reacción 1.

En la figura 20, que corresponde a la combinación de SMA-14 con SAN-25, la intersección de las líneas correspondientes no se ubica dentro de la zona de miscibilidad para obtener una mezcla homogénea, lo que explica que las mezclas de SANG (contiene SAN-25) con SMA-14 no tienen el mismo comportamiento físico que las mezclas SANG/SMA-25.



En la figura 18 se aprecia que la elongación a la ruptura puede ser mejorado considerablemente por el SMA-14, pero el impacto izod (fig. 19) presenta un efecto de mejoramiento mucho menor. Además de sus diferencias en miscibilidad, el SMA-14 tiene casi la mitad de grupos reactivos de los que tiene el SMA-25. Hay que notar que se requiere como mínimo dos veces más SMA-14 para alcanzar los valores de elongación a la ruptura obtenidos con el uso de SMA-25.

GRAF. DE MISCIBILIDAD  
COMPOSICION BIDIMENSIONAL



Mezclas de copolímeros que tienen al estireno como un monómero en común, la zona de miscibilidad esta delimitada por Z.M.

CAPITULO TRES

DESARROLLO EXPERIMENTAL

# MATERIAS PRIMAS

SIMBOLO	NOMBRE	CVE COMERCIAL Y PROVEEDOR
SAN <sub>g</sub>	Poli(acrilonitrilo- butadieno-estireno) con núcleo de Pbut. y envolvente de SAN injertado	IR de Negromex
ABS <sub>r</sub>	Poli(acrilonitrilo- butadieno-estireno) funcionalizado con anhídrido maleico ( AM )	* ( ref. 12 )
H-5,000	Polibutadieno de peso molecular 5,000	elastómero de in- vestigación (Resistol)
H-10,000	Polibutadieno de peso molecular 10,000	..
H-13,000	Polibutadieno de peso molecular 13,000	..
Hf-8	Polibutadieno funcionalizado con AM al 8% en peso.	R-131 MA 8% de RICON
N-6	Nylon-6	clave 3100 de celanese
SAN-25	Poli(acrilonitrilo-estireno) con 25% de acrilonitrilo ( AN )	CN-82 de Resistol
SMA-25	Poli(estireno-anhídrido maleico) con 25% de AM	DMC-250 de Monsanto
TPR	Poli(butadieno-estireno) 71% Pbut, 29% estireno	TPR-411 de Negromex
SEBS	Poli(estireno-etileno- butileno-estireno)	proporcionado por CIQA
SEBS <sub>r</sub>	Poli(estireno-etileno- butileno-estireno) funcionalizado con AM al 2 %	..
SAN <sub>g</sub>	Poli(acrilonitrilo-butadieno estireno) con SAN injertado al 40 %	* ( ref. 4 )

\* : Son componentes poliméricos que se manejan en las referencias señaladas.

NOTA : Las propiedades de los componentes base, se encuentran reportadas en las páginas 46 y 47.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PASO 1.- Se hace una serie de premezclados entre SAN-25 y SMA-25 con las siguientes proporciones de SAN/SMA : 50/50 , 80/20, 85/15, 90/10 y 95/5 por extrusión hasta peletizarlos.

PASO 2.- Se hace un mezclado entre Ny/SAN y Ny/SAN-SMA a 230°C para el análisis de comportamiento operativo, con la cual se desecharon las composiciones de 50/50 y 80/20 en SAN/SMA por requerir de un torque excesivo: 1894 y 5000 G.m. en el mismo orden.

PASO 3.- Se hizo una segunda depuración en el sistema de Ny/SAN-SMA/SANG siguiendo el criterio del conjunto anterior, con la cual se eliminaron las combinaciones SAN/SMA : 95/5 y 85/15; en el primero se obtiene un material de difícil manejo y en el segundo el torque de mezclado se eleva hasta 3200 G.m.

PASO 4.- Como resultado de las anteriores observaciones se selecciona un SAN/SMA con proporción de 90/10 para procesar en extrusión al sistema Ny/SAN-SMA/SANG primero en monohusillo, de donde se obtuvieron probetas para análisis mecánicos primarios.

PASO 5.- Se procesa el sistema Ny/SAN-SMA/SANG por extrusión con husillo doble para después peletizar y moldear por inyección, con objeto de obtener probetas para análisis mecánicos más definitivos.

PASO 6.- Se hizo un proceso parecido al de la secuencia anterior, solo que al SANG se le sustituyó por PBS en bloque con el interés de realizar un análisis de comportamiento mecánico y térmico entre las dos series.

PASO 7.- Se mezcló el sistema Ny/SAN-SMA/PBr-PB10 en donde el PBr (polibutadieno funcionalizado con anhídrido maleico al 8 %) está diluido en PB10 ( polibutadieno con 10,000 gr/mol de peso molecular ).

PASO 8.- Se efectúa un procedimiento semejante con el sistema Ny/SAN-SMA/PBr-PB13 en el que el PBr está diluido en PB13 ( polibutadieno de 13,000 gr/mol de peso molecular ).

PASO 9.- Se usa un elastómero como el SEBS [poli( estireno-etileno-butileno-estireno ) en vez de polibutadienos, con lo que se busca encontrar mezclas con mejores propiedades mecánicas y térmicas.

PASO 10.- Se reemplaza al SEBS por SEBSr ( elastómero funcionalizado con anhídrido maleico al 2 % ) en igual proporción al que se usó en el paso nueve.

## INSTRUCTIVO PARA LA EXTRUSION DE MEZCLAS

SISTEMA DE EXTRUSION :	NYLON	SAN
COMPONENTE :	Nylon - 6	SAN-25
PROPORCION EN PESO :	100 %	100 %
CANTIDAD (grs) :	1000	1000
REQUISITO :	(1)	(1)
SECUENCIA DE PROCESO :	1 al 5	1 al 5

### SISTEMA DE EXTRUSION : SAN / SMA

COMPONENTES : SAN - 25, SMA - 25

PROPORCION EN PESO ( % ): SAN/SMA = 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 50,50.

PROPORCION (SAN/SMA)	95/5	90/10	85/15	80/20	50/50
COMPONENTE	CANTIDAD (GRS)				
SAN - 25	950	900	850	800	500
SMA - 25	050	100	150	200	500

REQUISITO : (1)

SECUENCIA DE PROCESO : 1 al 6.

### SISTEMA DE EXTRUSION : Ny/SAN/SMA/SANG.

COMPONENTES: Nylon-6, SAN/SMA (90/10), SANG, SMA.

CVE DE PROCESO		SANG-1	SANG-2	SANG-3	SANG-CP
	Nylon-6	75	75	50	75
PROPORCION	SAN/SMA	10	5	10	--
EN PESO (%)	ABS	15	20	40	23.82
	SMA	--	--	--	1.18

▪ ver secuencia de procesamiento

REQUISITO : (1)

REQUISITO : (2).- *Pulverizar el SMA-25 con objeto de conseguir una buena dispersión en el premezclado (con agitación) del sistema, para el proceso SANG-CP.*

SECUENCIA DE PROCESO : 1 al 6.

SISTEMA DE EXTRUSION : Ny/SAN/SMA/TPR.

COMPONENTES : Nylon-6, SAN/SMA (90/10), TPR-411

CVE DE PROCESO		C1-TPR	C2-TPR	C3-TPR
	Nylon-6	75	75	74.91
PROPORCION	SAN/SMA	10	5	10.00
EN PESO (%)	TPR	7.93	10.57	15.10
	SAN	7.07	9.43	-----

REQUISITO : (1)

SECUENCIA DE PROCESO : 1 al 6.

#### SECUENCIA DE PROCESAMIENTO

REQUISITO 1.- *Eliminar la humedad de los componentes poniéndolos a secar durante 24 hrs. a 70°C.*

- 1.- Los componentes se mezclan por agitación en un recipiente hasta conseguir una buena distribución.
- 2.- Se recomienda verificar que la boquilla de salida del producto se encuentre libre de obstrucciones, lo que se puede conseguir extruyendo una resina con bajo torque de procesamiento, por ejemplo polietileno de baja densidad o poliestireno.
- 3.- Se acondiciona el equipo de extrusión para su operación a 230°C (igual temperatura para cada una de las cuatro zonas del extrusor).

- 4.- Una vez que se ha estabilizado el equipo para su operación a 230°C, se puede alimentar la mezcla del proceso seleccionado.
- 5.- Se toma nota de los valores de torque (G.m.) y de temperatura (°C) que se registren durante la operación, en intervalos de 10 segundos duante el 1<sup>er</sup> min., cada 20 seg. en el 2<sup>o</sup> min., c/30 seg. en el 3<sup>er</sup>, 4<sup>o</sup> y 5<sup>o</sup> min. y posteriormente c/60 seg. hasta finalizar la operación.
- 6.- Después de la extrusión, se moldea el producto mediante el proceso de moldeo por inyección con objeto de medir las propiedades mecánicas del material.

NOTA : A continuación se dán las características del equipo usado, así como las condiciones de operación seleccionadas.

## ESPECIFICACIONES DE EQUIPO DE PROCESAMIENTO

1.-MEZCLADORA RHEOMIX 254 : capacidad de 60 grs. para la selección de los sistemas que requieran de un torque de agitación moderado ( 2000-2200 Gr.m. en promedio ) y no presenten dificultades de operación para la limpieza o manejo de equipo.

2.-EXTRUSOR MONOHUSILLO HAAKE RHEOCORD R-400, L/D = 21 : 1 y 71 cm de longitud.: Se usó con el fin de obtener materiales para análisis mecánicos preliminares y escoger los sistemas para escalar a nivel piloto, para lo que se consideró la facilidad de laminado y la homogeneidad de la mezcla.

3.-EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO WERNER & PFLEIDERER MOD. ZSK-30: con un torque-set en 415 lbr-in a 0.3 GAP ( características del manual de operaciones ) y con dos zonas de retroceso para lograr un mejor mezclado y disminuir los problemas de inestabilidad mecánica en sistemas heterogéneos.

### ESPECIFICACIONES DE EQUIPO

Intervalo de velocidad ( de giro ) del husillo : 50-500 RPM.

Longitud del husillo = 87.6 cm.

Barril de alimentación, zona 1 : L/D = 3

Barril cerrado, zona 2 : L/D = 3

Barril cerrado, zona 3 : L/D = 6

Barril de devolatilización, zona 4 : L/D = 6

EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO  
WERNER & PFLEIDERER  
(Modelo ZSK-30 corrotativo)

Para el escalamiento a nivel piloto de los procesos seleccionados se usó un extrusor corrotativo, Werner & Pfeleiderer (W & P) modelo ZSK-30; la sección de flujo cortante en el W & P, representa el 25 % de la longitud de las flechas, dos zonas de retroceso y dos zonas de venteo (ver figura 2i en página 37)..

El consumo de potencia por parte del motor es una función de la velocidad de rotación de los husillos, y el torque experimentado por los mismos se define como:

$$\text{POTENCIA} = (\text{TORQUE}) (\text{VEL husillos})$$

de tal forma que la energía de entrada es una relación de la potencia entre la repidez de flujo.

En el extrusor de doble husillo W & P, se midieron valores de porcentajes de torque en vez de Nm., por ser % de torque la señal que aparece en el tablero de control y lectura de condiciones de proceso. Si el extrusor se opera completamente vacío, esto es sin flechas de husillo, entonces se puede medir el % de torque de referencia, como una función de la velocidad de giro. Se puede calcular el torque real experimentado por la flecha, como un resultado de la deformación en el material de procesamiento, de tal modo que :

$$\% \text{ TORQUE corregido} = \% \text{ TORQUE lectura} - \% \text{ TORQUE ref.}$$

De acuerdo al manual de operaciones, la potencia al 100 % de torque es igual a  $(18 \times V \text{ husillo})$ . Entonces la energía de entrada

( U ), se calculará con el siguiente procedimiento.

$$U = \frac{(\% \text{ Torque corregido}) ( 18 \times V \text{ husillo } )}{\text{rapidez de flujo total}}$$

#### INYECTORA DE PLASTICOS\*

MARCA : FAMA (FM- 90/250, MIR (MONTERREY Méx.))

SERIE M-90-003

CARACTERISTICAS DEL MOTOR : 25 HP, Tres fases y 50 ciclos

1767 RPM, 220-440 volts

32.4- 64.8 amperes.

— La máxima presión observada para el proceso de inyección fue de 1800 psi.

\* ver figura en página 40.

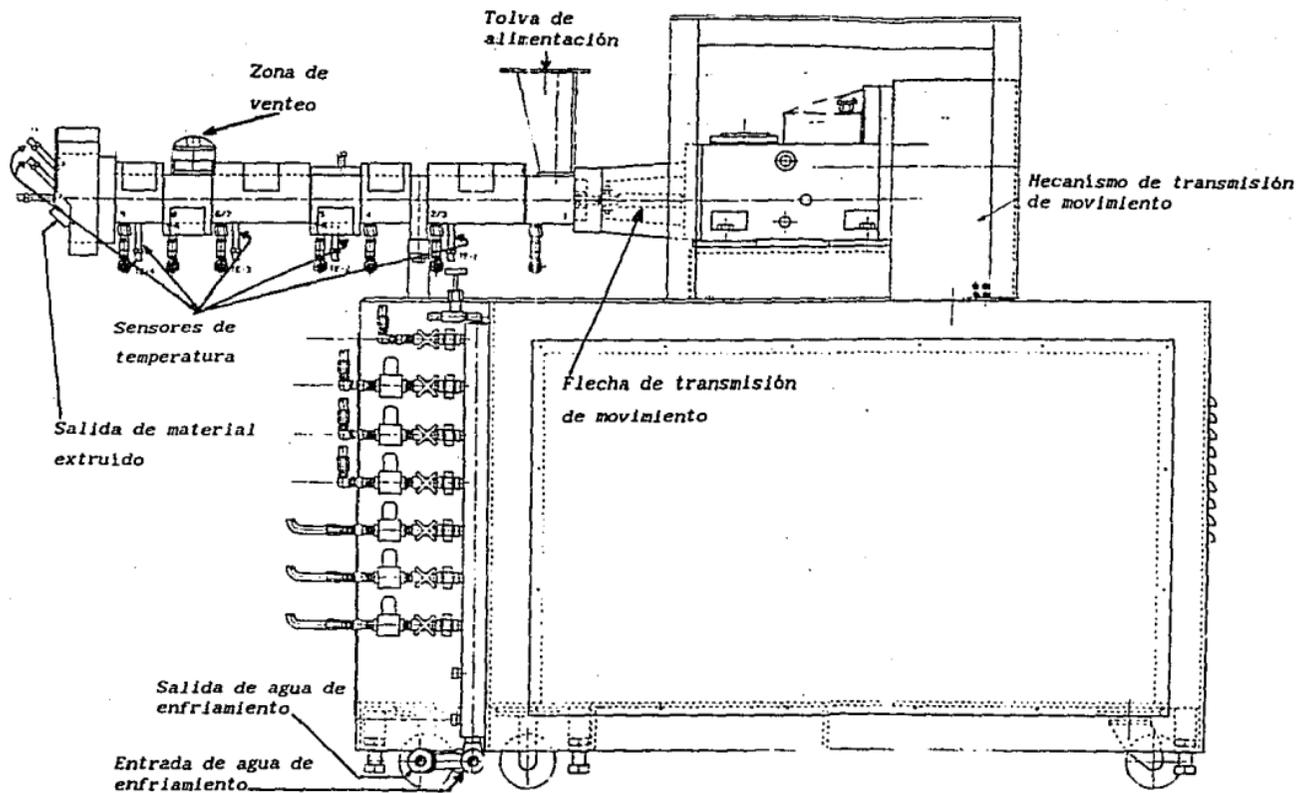


Figura 21.-Vista lateral del extrusor de doble husillo  
Werner & Pfleiderer mod:ZSK-30

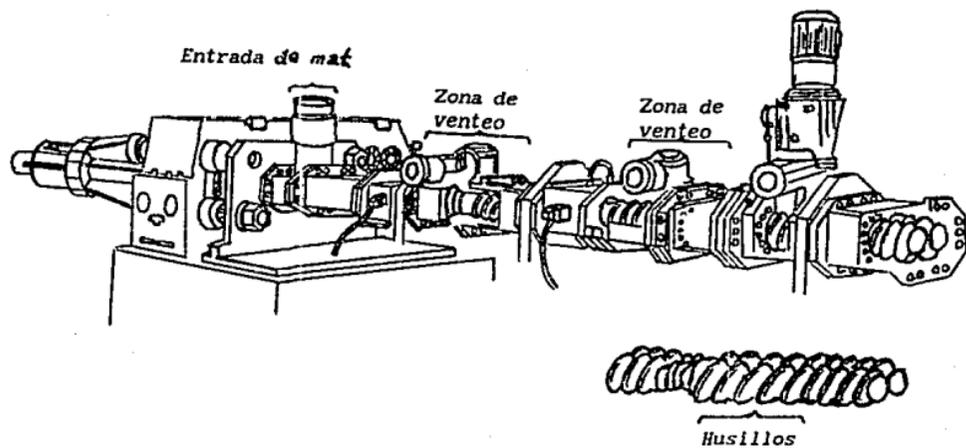


Figura 22.- Extrusor industrial de doble husillo

# CONDICIONES DE PROCESO

## EQUIPO DE DOBLE HUSILLO (WERNER & PLEIDERER)

CVE DE MUESTRA	VEL DE ALIM. % RPM	VEL DE EXTR. % RPM	PERFIL DE TEMPS. (°C) (ZONAS)	% DE TORQUE	OBS. DE PROCESO
N-6	10-15	30	230 <sup>1,2,3,4,5</sup>	22-70	
SAN-25			225,232,230 <sup>3,4,5</sup>	20-51	
SAN/SMA (95/5)	20	30	223,233,230 <sup>3,4,5</sup>	16-49	} se debe apli car vacío "
SAN/SMA (90/10)	20	30	223,233,230 <sup>3,4,5</sup>		
SAN/SMA (85/15)	20	30	223,233,230 <sup>3,4,5</sup>		
SANg	20	30	200 <sup>1,2,3,4,5</sup>	17-80	
SANg-1	10	20	240 <sup>1,2,4,5</sup> , 235	20-85	
SANg-2	16-18	30	250,240 <sup>2,3,4,5</sup>	20-73	
SANg-3	20	30	255,240 <sup>2,3,4</sup> , 242	20-80	} expulsa mat en z.de ventón
TPR-1	15-18	30	260,240 " ,242	40-86	
TPR-2	20	30	255,240 " ,242	18-70	} hilo blanco de textura unif. expulsa mat. z.venteo
TPR-3	17	25	260,240 " ,242	20-94	
SEBS	20	30	231,238,242,241 <sup>4,5</sup>	18-83	
SEBSf	12-18	20	230,238,242,241 <sup>4,5</sup>	17-84	

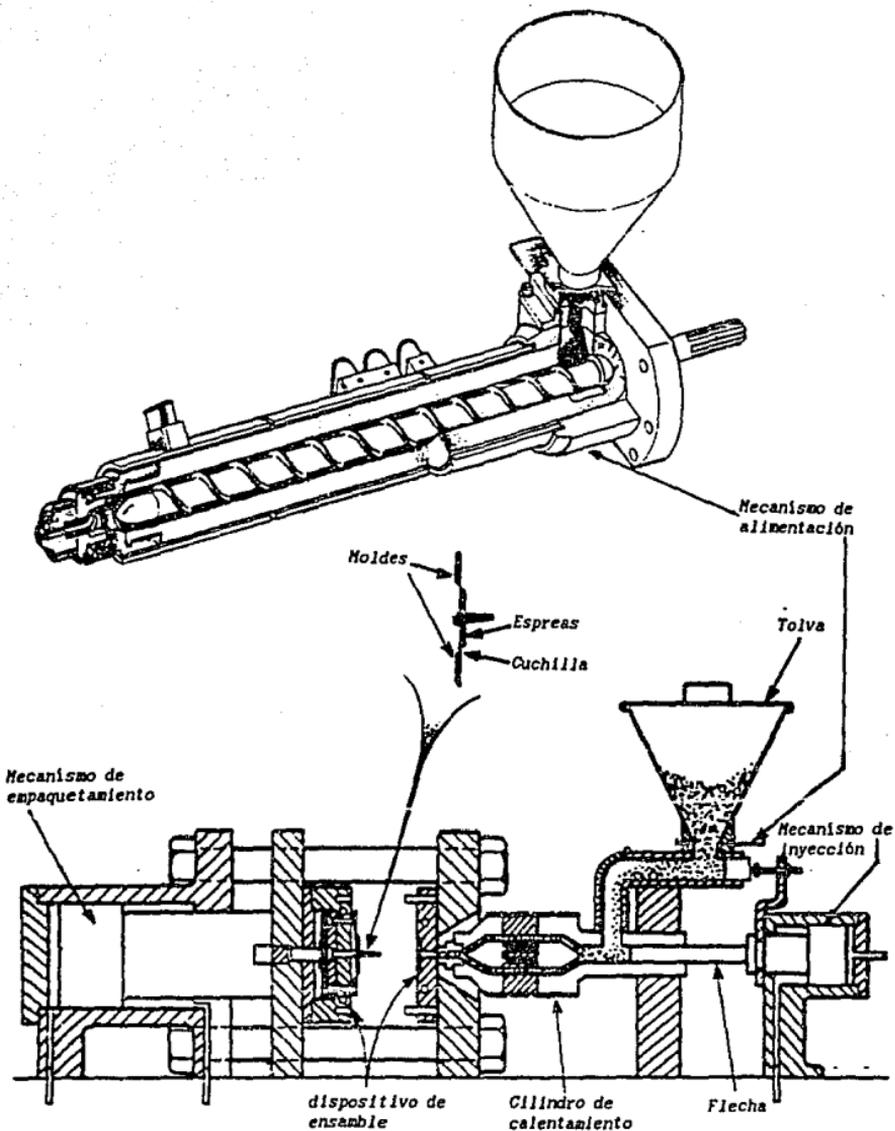


Figura 23 .-Típica máquina de moldeo por inyección

## EQUIPO DE ANALISIS

TINIUS OLSEN de Easton Rd. Willow Grove PA. : Para la medición del HDT ( temperatura de deflección por calor ). Con cinco celdas de medición y pistones de 44 onzas.

INSTRON MOD.1125 .- Para análisis en la primera fase de investigación de : Esfuerzo a la cedencia, % de elongación y módulo elástico a una velocidad de prueba de 10 mm/min y con una velocidad de papel de 100 mm/min.

INSTRON MOD.1122.- Para el análisis del % de elongación y esfuerzo a la cedencia; velocidad de prueba es de 5 mm/min. y con una capacidad de celda de media tonelada.

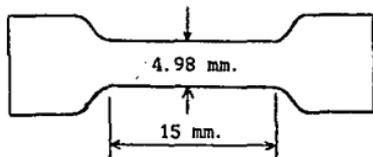
CUSTOM SCIENTIFIC INSTRUMENT (CSI) MOD:CS-137 .- Para el análisis del IMPACTO IZOD; condiciones de prueba : NORMA= ASTM-D256, METODO C.; Temperatura ambiente = 24°C ; Humedad ambiente = 60 %.

MAQUINA UNIVERSAL UNITED-STM 10.- Para la medición del módulo elástico; condiciones de prueba : NORMA= ASTM-D638 con probeta tipo I, velocidad de prueba = 5 mm/min., Temperatura ambiente = 23°C, Humedad ambiente = 56 %

PROCEDIMIENTO DE CALCULO DEL MODULO ELASTICO

DATOS DE LA PROBETA :

espesor = 1.41 mm.



Distancia ( leída en la carta del analizador Instron ) = 8 mm.

Velocidad del papel = 100 mm / min.

Velocidad de prueba = 10 mm / min.

Tiempo de deformación ,  $t_{def} = \frac{D}{V_{papel}} = \frac{8 \text{ mm}}{100 \text{ mm/min}} = 0.08 \text{ min.}$

Deformación de la probeta :

$$\Delta L = ( t_{def} ) ( V_{prueba} )$$

$$\Delta L = ( 0.08 \text{ min} ) ( 10 \text{ mm / min} )$$

$$\Delta L = 0.8 \text{ mm.}$$

Longitud inicial de la probeta =  $L_0 = 15 \text{ mm}$

Deformación unitaria de la probeta :

$$e = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{0.8 \text{ mm}}{15 \text{ mm}} = 0.0533$$

Ancho de la probeta =  $a_{prob} = 4.98 \text{ mm.}$

Espesor de la probeta =  $g_{prob} = 1.41 \text{ mm.}$

Area transversal =  $A_{tr} = ( a_{prob} ) ( g_{prob} )$

$$A_{tr} = ( 4.98 \text{ mm} ) ( 1.41 \text{ mm} )$$

$$A_{tr} = 7.0218 \times 10^{-6} \text{ m}^2.$$

Carga aplicada =  $W = F$

Fuerza aplicada =  $F = ( 15 \text{ Kg} ) ( 9.81 \text{ m/s}^2 )$

$$F = 147.15 \text{ Nw.}$$

$$\text{Modulo elástico} = \sigma = \frac{F}{A} = \frac{147.15 \text{ Nw}}{7.0218 \times 10^{-6} \text{ m}^2} = 20.956 \text{ MPa.}$$

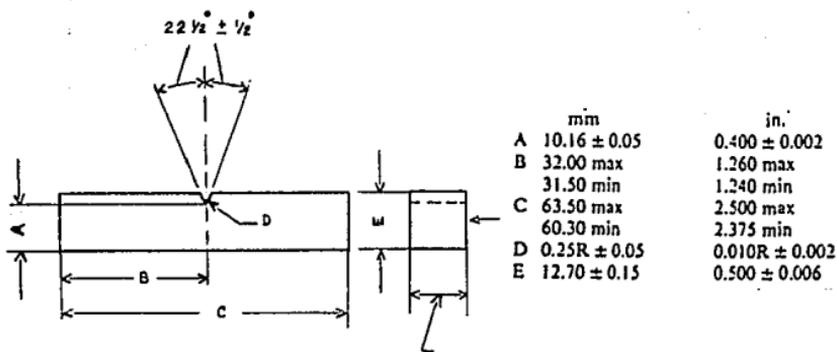


Figura 24.- Dimensiones de la muestra para pruebas de impacto Izod

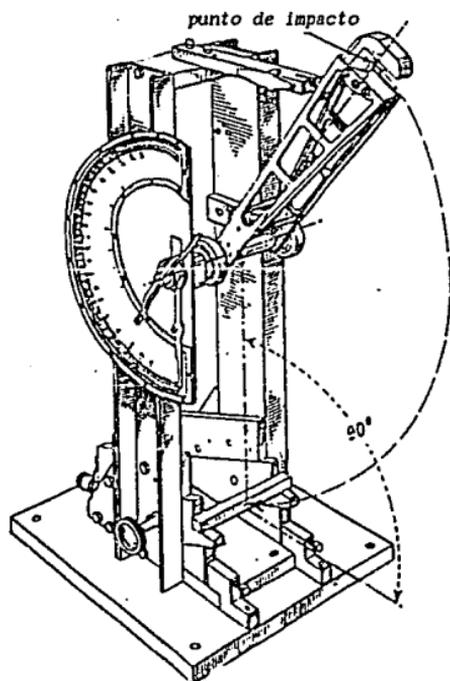


Figura 25.- Medidor de esfuerzo al impacto Izod.

**PROPIEDADES MECANICAS(\*) DE MATERIALES BASE**  
**SISTEMAS: SAN-25; SAN/SMA(9/1); SANg; N-6**

	MODULO ELASTICO (PSI)	ESFUERZO A LA CED. (PSI)	% DE ELONG. (%)	IMPACTO IZOD. (Lbf-Ft/in)	T.DE DEFLEC POR CALOR (° C)
SAN-25	363213.3	9501.0	3.81	0.294	86.00
SAN/SMA(9/1)	339779.9	8859.6	3.32	0.316	89.75
SANg	228421.8	8391.6	28.26	1.003	62.83
NYLON-6(N-6)	228615.2	9016.8	207.29	0.865	60.50
C2-SEBS	202891.6	3189.6	2.30	0.465	66.17
C2-SEBSf	248618.0	7602.3	4.99	0.970	65.12

NOTA: Las dos últimas muestras corresponden a mezclas con -SEBS sin funcionalizar y SEBSf funcionalizado con 2 % de an hídrido maléico, con la siguiente composición: en donde SAN es independiente de SAN/SMA (prefabricado).

	N-6	SAN/SMA	SEBS	SAN
C2-SEBS	75	10	7.93	7.07
C2-SEBSf	75	10	7.93	7.07

(\*):Se anexa la prop. térmica (HDT)

# PROPIEDADES MECANICAS(\*) DE MATERIALES BASE

SISTEMAS SAN/SMA : 95/5, 90/10, 85/15

SMA/SAN	MODULO ELASTICO (PSI)	ESFUERZO A LA CED. (PSI)	% DE ELONG. (%)	IMPACTO IZOD (Lbf-ft/in)	T.DE DEFLEC POR CALOR ( C)
95/5	—————	9593.4	3.74	0.359	85.00
90/10	339779.9	8859.6	3.32	0.316	89.75
85/15	—————	9586.3	3.64	0.364	90.00

CAPITULO CUATRO

RESULTADOS Y  
ANALISIS DE PROCESAMIENTO

## RESULTADOS Y ANALISIS DE PROCESAMIENTO

En este trabajo se realizaron las etapas desde a hasta d para cada mezcla, que clasificamos tomando como base el sistema Ny-SAN-SMA para combinarlo con : SANG, TPR-411, Hf-8, SEBS y SEBSf.\*

- a).-Estudio de mezclado
- b).-Extrusión de las mezclas
- c).-Propiedades mecánicas
- d).-Propiedades térmicas (DSC, TGA)

.Los resultados de cada proceso se representan gráficamente para su análisis y discusión.

### Gráfica 1.-(SERIES 1A Y 1B). Torque de mezclado(Ny/SAN/SMA)

En estas gráficas se nota cómo influye la adición de SMA en el sistema de mezclado; cuando solo se tiene nylon-6 con SAN, el torque inicial no rebasa los 2000 G.m. en la mezcla-1 (serie 1A) y el material obtenido adquiere cierta rigidez, debido a las propiedades de los componentes de partida, ya que entre ellos solo se espera una miscibilidad física que no afectaría a sus propiedades de un modo muy notorio. A medida que se adiciona SMA, también se eleva el torque inicial, hasta llegar a 4800 G.m. (gráfica 1B) También se observa que el esfuerzo de mezclado se estabiliza entre 1500 y 2500 G.m. en presencia de anhídrido maleico (MA) y sin el MA el esfuerzo queda estable en 300 G.m. Estas diferencias en el procesamiento

\* Para SEBS y SEBSf no se hizo estudio gráfico.

se pueden atribuir principalmente a la presencia de dos grupos muy polares, como son el grupo acrilonitrilo que proviene del SAN, y el anhídrido maleico que forma parte del SMA, además de las ramificaciones y entrecruzamientos que se originan de la reacción entre el anhídrido maleico y el grupo ( $-\text{NH}_2$ ), que provienen de las cadenas de nylon-6.

En estas mismas gráficas, se observa además que el esfuerzo siempre es descendente. El análisis de este comportamiento lo complementaremos con las observaciones de la gráfica 2.

De las proporciones 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, y 50/50 en las que se combina la mezcla SAN/SMA, se seleccionan las tres primeras composiciones, en las que se consigue el mejor procesamiento para la obtención del producto de mezclado.

#### Gráfica 2.- Torque de mezclado (Ny/SAN/SMA/SANg)

Si se modifica el sistema Nylon-SAN-SMA agregando un material compuesto de 63% de SAN y 37% de polibutadieno (SANg), el torque inicial de mezclado desciende y el valor más alto ( 3242 G.m. en la mezcla 6 ) se alcanza con una relación SAN/SMA de 85/15 que significa tener 2% en peso de SMA en la mezcla. Conforme se agrega el SANg, se presenta un aumento en el esfuerzo de mezclado para todos los casos (un comportamiento opuesto al de los sistemas en que no se adicione SANg) y alcanzan un máximo después de transcurridos 20 o 30 segundos de proceso; en seguida los esfuerzos de mezclado disminuyen y se estabilizan entre 500 y 1000 G.m. En el caso de no usar SANg el esfuerzo de mezclado se estabilizaba entre 1500 y 2500 G.m. (gráficas 1A y 1B), lo que significa que poner un polímero con 37 % de Pbut. como modificador de impacto,

también influye positivamente en el esfuerzo de mezclado; a tal grado que, el 14.8% de hule en el sistema abate el torque inicial hasta 1600 Gm.

#### Gráfica 3.- Torque de extrusión (Ny/SAN/SMA/SANg)

Considerando las facilidades y problemas que se tuvieron para el manejo de materiales en la cámara de mezclado, se escogieron los sistemas en que se usó SAN/SMA en proporción 90/10 con el objeto de continuar su estudio en el equipo de extrusión. En la gráfica 3 se observa que cuando la proporción de SMA en la mezcla es de 1.2 % y se agrega pulverizado (mezcla 3), el torque de extrusión en los primeros 30 segundos es de 500 G.m., y aumenta en forma constante hasta quedar estable en 1400 G.m.; mientras que en los primeros 30 segundos, la pendiente de la gráfica torque contra tiempo, es mucho mayor en las mezclas 1 y 4, y se estabiliza en 1600 y 1400 G.m. cada uno. La anterior observación se puede atribuir a la ausencia de SAN, aún cuando se use 1.2 % de SMA; es decir, no se va a contar con dos grupos polares distintos (AN/MA). Debido a que la cantidad de SMA, es muy pequeña con respecto al resto de la mezcla; es conveniente que se pulverice, con el fin de conseguir una mejor distribución en el mezclado.

#### Gráfica 4.- Torque de extrusión (Ny/SAN/SMA/TPR)

Para este caso se usa el mismo criterio de selección de mezclas que en los procesos de la gráfica 3, sustituyendo al SANg por un hule termoplástico en bloque de estireno-butadieno (TPR-411), para estudiar el efecto que se consigue con esta modificación. El

esfuerzo de extrusión para las tres mezclas se mantiene en menos de 1000 G.m. durante más de 4 minutos (250 seg. en la gráfica 4). Al igual que en los procesos de la gráfica 3, la mezcla menos viscosa es la que contiene menor proporción de SMA (0.5 %) y la mezcla con mayor torque es la que contiene mayor cantidad de SMA (1 %) y polibutadieno (11 %).

#### Gráfica 5.- Esfuerzo a la cedencia (Ny/SANG, Ny/TPR)

En esta gráfica se puede hacer un análisis de los dos tipos de sistemas que se manejan (nylon/SANG, nylon/TPR). En la figura 14; al poner SMA-25 en la mezcla, el esfuerzo a la cedencia aumenta ligeramente (V.J. Triacca, 26); además, en la misma figura se observa que el nylon tiene una mayor influencia, y nosotros lo podemos confirmar en la mezcla SANG-3. El SAN-25 tiene 9501 psi (pag. 45), y con los 9017 psi del nylon-6, son los componentes puros que van a tener mayor contribución en el esfuerzo a la cedencia. En las mezclas que contienen 7.4 % de polibutadieno, se consigue un mayor valor; con el sistema SANG-2 se consigue mejorar esta propiedad mecánica en mas de 800 % en relación con los sistemas SANG-1 y SANG-3; mientras que con el sistema TPR-2 se mejora en 230 % con respecto a los sistemas TPR-1 y TPR-3. Con la disminución en la cantidad de SAN/SMA desde 9/1 hasta 4.5/0.5, básicamente se realiza un cambio, con lo que se consigue una menor interacción de grupos polares, aún cuando se use 7.4% de Pbut. en los dos sistemas (nylon/ SANG y nylon/TPR), y un incremento en el porcentaje total de SAN, nos produce un aumento de 800 % de esfuerzo a la cedencia, en el caso de la mezcla SANG-2. Si se usa mayor cantidad de Pbut.

(14.5 ó 11.07 %) el esfuerzo a la cedencia se va a mantener casi en 300 psi, debido a un aumento en el SAN/SMA (compatibilizante) desde 4.5/0.5 hasta 9/1. En el análisis comparativo de los dos sistemas, se consigue una mayor contribución del SANG, con su tipo de estructura y composición de 33 % de Pbut. y 67 % de SAN, mientras que con 70 % de Pbut. y 30 % de poliestireno (PS) que contiene el TPR, no se tienen los mismos resultados (solo mejora en un 230 %).

#### Gráfica 6.- Módulo elástico (Ny/SANG, Ny/TPR)

El módulo elástico está en función de la rigidez y la dureza que tenga un material y nos va a indicar el esfuerzo límite con la que el material se puede deformar de manera irreversible. En esta propiedad se consiguen mejores resultados con el TPR que con el SANG. En el TPR-2 se logra mejorar un 31 % con respecto al TPR-1 y TPR-3; en el SANG-2 solo se consigue mejorar 12.8 % en relación con SANG-1 y SANG-3. Aquí se observa con claridad la ventaja de usar una estructura en bloque (TPR-411), y el poco efecto que tiene el SANG sobre esta propiedad mecánica; además, al igual que en el esfuerzo a la cedencia, la diferencia que se da entre los sistemas SANG-2 y TPR-2 coincide con la baja proporción en que se encuentran los copolímeros premezclados de SAN/SMA (5%).

#### Gráfica 7.- % de Elongación (Ny/SANG, Ny/TPR)

La ductilidad de las mezclas en que intervienen tanto SANG como TPR (hule termoplástico) muestra mucha diferencia al comparar los sistemas SANG-2 ( 310% de elongación ) con TPR-2 ( 49% ).

Se puede plantear la hipótesis de que la estructura núcleo-

envolvente contribuye a que se obtenga una morfología adecuada para conseguir este nivel de elongación; además de considerar que la capa externa (envolvente de SAN-25) es compatible con la mezcla reactiva Nylon-6/SMA, lo que significa un aumento de la adhesividad entre las partículas (M.E. Fowler, 29), para conseguir complementar la propiedad de elongación que en sí tiene el Nylon-6.

En caso de usar como elastómero al TPR, el SAN (adicionado a la mezcla) es miscible con el sistema SAN/SMA empleado, ya que el contenido de acrilonitrilo en ambos casos es del 25 %, mientras que el poliestireno (PS) no es compatible con el SAN/SMA (en el PS no hay presencia de grupos polares como en el SAN o el SMA), lo que da lugar a la formación de una estructura con escasa cohesión y ductilidad, comparando con los resultados del sistema SANG-2 en esta misma propiedad.

#### Gráfica 8.- IMPACTO IZOD (Ny/SANG, Ny/TPR)

Tanto el SANG como el TPR-411, tienen la característica de funcionar como modificadores de impacto, debido al contenido de hule que hay en cada uno de ellos. En la gráfica que corresponde al TPR se presenta un aumento casi lineal del impacto izod, a medida que se tiene mayor cantidad de Pbut. Con el SANG ocurre algo parecido, solo que si se disminuye el nylon y aumenta la premezcla SAN/SMA, se va a afectar la propiedad de impacto y esto se observa en la mezcla SANG-3.

El comportamiento que se observó en esta gráfica, en el que el SANG-2 y el TPR-3 alcanzan un valor de 0.99 y 0.97 Lbs-ft/in respectivamente, muestran un acercamiento al 1.003 Lbs-ft/in que

tiene el SAN injertado (SANG es uno de los componentes base). Es posible mejorar esta propiedad; para conseguirlo se sugiere mantener constante la cantidad de premezcla SAN/SMA en 5 % y en la misma proporción de 90/10, elevando la cantidad de Pbut., tanto en el caso del SANG, como con el uso del TPR-411. Al mejorar el impacto izod, se disminuyen tanto el esfuerzo a la cedencia, como el módulo elástico y el HDT, por lo que se deben tomar en cuenta los límites mínimos y máximos permisibles en cada propiedad.

**Gráfica 9.- Esfuerzo a la cedencia (doble husillo)**

(Ny/SANG, Ny/TPR) Para las mediciones del esfuerzo a la cedencia se emplearon probetas extruídas con doble husillo, y moldeadas por inyección a 128 psi de presión; tales condiciones, normalmente dan lugar a una orientación de las cadenas moleculares (M.E. Fowler, 29) con lo que se logra que en el SANG-1 sea mayor esta propiedad que en el TPR-1 en casi 2000 psi (en el esf. a la cedencia) y se observe una menor diferencia entre el SANG-2 y el TPR-2. Para los valores de la gráfica 5, la mezcla se extruyó en husillo simple y el producto no se moldeó por inyección a presión; por consiguiente, estos factores no influyeron y los valores de SANG-1/TPR-1 resultaron muy parecidos, al igual que ocurrió en los sistemas SANG-3/TPR-3.

#### Gráfica 10.- Módulo elástico (DOBLE HUSILLO)

(Ny/SANG, Ny/TPR).- Para las probetas de monohusillo (gráfica 6), el valor reportado para la mezcla TPR-1 es muy parecido al de SANG-1, pero el valor de TPR-2 es 10,000 psi mas alto que el de las probetas SANG-2. Después de ser extruídas en doble husillo y moldeadas por inyección, las probetas de TPR-1 tienen un módulo de casi 20 000 psi mayor al de las probetas SANG-1 (gráfica 10). El TPR-3 de doble husillo adquiere un módulo elástico ligeramente mayor al del TPR-2; mientras que en las probetas extruídas en monohusillo estos resultados son inversos, ya que los valores de TPR-3 y SANG-3 (gráfica 6), son semejantes, y eran menores al módulo del TPR-2 obtenidas con el mismo proceso de extrusión.

En el módulo elástico se dá el hecho de que a cualquier proporción, si la mezcla es inyectada, el TPR presenta mejores cualidades que el SANG.

#### Gráfica 11.- Temperatura de deflexión por calor (HDT)

El HDT se midió unicamente para las probetas obtenidas del extrusor de doble husillo; los análisis térmicos reportados muestran una fuerte influencia del SMA y se observa una estrecha relación entre los valores del HDT y la cantidad de SMA total : a mayor SMA mayor HDT.

Para lograr un balance óptimo en las cantidades recomendables de SMA, se debe tomar en cuenta que no se puede mejorar el HDT en forma independiente, pues el aumento del HDT, en principio, es consecuencia de una disminución en la ductilidad del material, con

lo que se hace indispensable conocer cuál es el mínimo tolerable en cuanto a elongación y módulo elástico, pues una mayor cantidad de SMA también producirá mayor esfuerzo a la cedencia.

**Gráfica 12.- % de Elongación (Ny/SANG, Ny/TPR)**

El porcentaje de elongación se ve afectado ( al igual que el resto de las propiedades mecánicas ) por el tipo de proceso al que se someten las mezclas; el SANG-1 y el TPR-1 en el monohusillo son muy parecidos ( 40% ), pero en el doble husillo el SANG-1 supera en 255% al valor del TPR-1. Para que se consiga mejorar la ductilidad de las mezclas, se requiere contar con las condiciones de procesamiento, para obtener mayor eficiencia en la reacción y así incorporar mejor a los compatibilizantes (J.W. Barlow, 14); en esto influye que el equipo de doble husillo cuente con dos zonas de retroceso. En las mezclas SANG-1 y SANG-2, sus componentes son miscibles; por lo que hay cierta adhesividad entre las fases de dichos sistemas. En el caso de la mezcla SANG-3, la ductilidad se ve afectada, tanto por la disminución en la cantidad de nylon-6, como por la excesiva interacción de grupos polares provenientes del premezclado SAN/SMA. La disminución de nylon-6, desde 75 hasta 50% tiene gran efecto, debido a que esta poliamida tiene una elongación de 207 % (pag 45).

**Gráfica 13.- Esfuerzo a la cedencia (H-f8/H-5,000)**

Al combinar Nylon/SAN/SMA con SANG o con TPR se ha generado el interés por conocer como influyen cada uno de los reactivos empleados. El SANG promueve aumentos en los valores de esfuerzo

a la cedencia ( 8300 y 9300 psi en la figura 9 ), HDT ( 76°C en la gráfica 11 ) y porcentaje de elongación ( 260 % y 285 % en la gráfica 12 ); con el TPR se consiguen mejores resultados en el módulo elástico ( 230 000 psi en la gráfica 10 ). En la gráfica 13 se reportan valores de 7500 psi en el esfuerzo a la cedencia si se utiliza 3.37 % de SMA, solo que el polibutadieno está funcionalizado con anhídrido maleico al 8% y se mezcla con un polibutadieno de 5000 gr/mol de peso molecular promedio, con el fin de actuar como agente lubricante. Es oportuno señalar que el sistema con el que se consigue mayor esfuerzo a la cedencia (sistema 3) presenta algunas dificultades en su extrusión, debido a que resulta un material muy frágil y granuloso, lo que impide la continuidad a la salida del extrusor para lograr un buen peletizado del producto.

#### Gráfica 14.- Temperatura de deflexión por calor (H-f8/H-5 000)

En esta gráfica se da el caso de que el sistema con mayor cantidad de SMA, no es el que tiene mayor HDT, sino que este valor (74°C) corresponde a la mezcla en que se usa 2.25 % global de SMA.

Es posible que este resultado se origine por la proporción de 90/10 con que se usó el copolímero premezclado SAN/SMA, además de considerar que el 2.25 % de SMA en la mezcla, tiene una aproximación con el 2 % que maneja V.J.Triacca (26) como nivel óptimo de compatibilizante en un sistema parecido; con esta composición el material es menos dúctil y se obtiene un mayor HDT.

#### Gráfica 15.- Impacto izod ( H-f8/H-5 000)

Los valores aquí graficados, se invierten en relación con los resultados de la temperatura de deflexión (HDT en la gráfica 14), y los datos más altos se obtienen con proporciones de 95/5 y 85/15 de SAN/SMA (aproximadamente 0.56 Lbf-ft/in), lo que es normal si se considera que un aumento en el impacto izod va a ocasionar una disminución en el HDT. Cabe mencionar que el uso del lubricante de 5,000 gr/mol va a influir en las condiciones para la obtención del producto, y el material producido no conserva una consistencia que facilite su manejo. Para obtener un material mas procesable, es conveniente el uso de un lubricante con mayor peso molecular, lo que va a mejorar el proceso de extrusión pero va generar modificaciones en las propiedades mecánicas.

#### Gráfica 16.- % de Elongación (H-f8/H-5,000)

En estas mezclas se logra una ductilidad muy reducida, y el porcentaje de elongación mas alto ( 3.7 % ) lo tiene el sistema con mayor cantidad de SMA; en el sistema 1 se tiene igual cantidad de nylon-6, pero no se cuenta con la cantidad de compatibilizante, necesaria para mejorar la miscibilidad entre las fases. Los valores de elongación se explican por el escaso contenido de hule (casi 2.5 % ) que se tiene en cada una de las mezclas que se procesan, lo que impide compensar el efecto de rigidez que produce el copolímero premezclado de SAN/SMA.

#### Gráfica 17.- Torque de mezclado (Ny/SAN/SMA/Hf-8/H-10,000)

Aquí se observa que al aumentar la cantidad de SMA, se requiere

de un mayor esfuerzo mecánico, como resultado del incremento en la viscosidad del sistema, en que la proporción de elastómero es constante. Al usar Pbut. funcionalizado con anhídrido maleico (R-131) se le agrega Pbut. de bajo peso molecular (10,000) como lubricante con el fin de mejorar la eficiencia del proceso, disminuyendo la viscosidad del elastómero R-131.

**Gráfica 18.- Torque de extrusión (Ny/SAN/SMA/H-f8/H-10,000)**

En esta gráfica también hay un incremento en la viscosidad de las mezclas, conforme aumenta la cantidad de SMA, excepto cuando se tiene una proporción 90/10 de SAN /SMA, lo que quizá se deba al consumo de grupos polares de anhídrido maleico por parte de la reacción que hay con el grupo terminal amino del Nylon-6. A diferencia de la extrusión con Pbut. de 5,000 gr/mol, en que se tenían problemas para el peletizado; usando Pbut. de 10,000 gr/mol el manejo del material producido es más eficiente.

**Gráfica 19.- % de Elongación (Ny/SAN/SMA/Hf-8/H-10,000)**

El efecto de elongación es muy reducido; sin embargo, a medida que hay mayor SMA se consigue un ligero incremento en la ductilidad; el máximo valor de elongación que se obtiene es de casi 9.5% y es mayor al que se obtiene con el lubricante de 5000 gr/mol.

Consideramos que al diluir R-131 en un Pbut. de 10,000 gr/mol, los sistemas se van a modificar por completo, las reacciones van a ser más eficientes y en las pruebas mecánicas se observa que el comportamiento en la elongación tiende a aumentar, además de que se tiene un mejor procesamiento.

**Gráfica 20.- Esfuerzo a la cedencia (Ny/SAN/SMA/Hf-8/H-10,000)**

El usar una mayor proporción de SMA, da como resultado un aumento en el esfuerzo a la cedencia, desde 3800 psi para una relación 95/5 de SAN/SHA, hasta 5300 psi si la relación de estos copolímeros es de 85/15. Dado que con el incremento de SMA se consigue mejorar algunas propiedades mecánicas, entonces es posible elevar aún mas la cantidad de SMA para conseguir un comportamiento estable en cada caso; es decir, hasta encontrar los máximos en los datos de pruebas mecánicas desarrolladas.

**Gráfica 21.- Módulo elástico (Ny/SAN/SMA/Hf-8/H-10,000)**

En esta propiedad mecánica el comportamiento es muy parecido al esfuerzo a la cedencia en la gráfica 20. El valor que se obtiene en el módulo elástico con 3.38 % de SMA es de 72,500 psi; esta propiedad se puede incrementar si se usa SAN/SMA en proporciones de 80/20 o 50/50, y el resto de la composición mantenerla constante, tanto en el nylon-6 como con los polibutadienos (Hf-8 y H-10,000). Se debe tener en cuenta que al aumentar el módulo elástico, también es muy posible que aumenten tanto el esfuerzo al impacto Izod como el % de elongación, y las propiedades con una probable reducción en sus valores serían el esfuerzo a la cedencia y la temperatura de deflexión por calor (HDT):

**Gráfica 22.- Torque de mezclado (Ny/SAN/SMA/Hf-8/H-13,000)**

El perfil de este proceso en que se usa Pbut. de 13,000 gr/mol alcanza un valor máximo de 1600 G.m. y tiene una semejanza de

comportamiento con el de la gráfica 18, en donde se emplea Pbut. de 10,000 gr/mol y el torque máximo es de 1400 G.m. También se nota que el aumento de esfuerzo de mezclado, se dá más bruscamente entre los 30 y los 50 segundos de que ha transcurrido el proceso, si se usa un lubricante de 13,000 gr/mol; pero si el lubricante es de 10,000 gr/mol, entonces el aumento de esfuerzo se acentúa desde el inicio del mezclado. Es el aumento en el peso molecular del elastómero lo que dá origen a este efecto, como una función de la lubricación que puede generar cada Pbut.

#### Gráfica 23.- Torque de extrusión (Ny/SAN/SMA/Hf-8/H-13,000)

El torque máximo alcanzado es de 1200 G.m., para que después se note una disminución en el esfuerzo de extrusión. Se tienen dificultades para la extrusión de este sistema en monohusillo, y se considera que el uso de un lubricante con mayor peso molecular promedio (13,000 gr/mol), es una de las causas que generaron este problema. En el análisis térmico se obtiene información que coincide con el comportamiento de esta mezcla.

**ANALISIS COMPARATIVO DE RESULTADOS OBTENIDOS EN RELACIÓN CON  
LOS RESULTADOS DE TRABAJOS AFINES**

Uno de los propósitos iniciales, consistió en evaluar los resultados de las pruebas realizadas en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), comparándolos con los obtenidos en algunos de los trabajos mas recientes, relacionados con el tema, como el desarrollado en la Universidad de Texas (V. J. Triacca, 26) en 1992, para las mezclas SANg/NYLON (-\*/75 %).

**PRUEBAS MECANICAS REALIZADAS EN EL IIM**

PROPIEDAD MECANICA	SANg	SANg/NYLON	NYLON
Esf. a la cedencia (MPa)	57.9	64.83	60
Impacto Izod (J/m)	51.7	52.8	44.5
Módulo elástico (MPa)	1575	1470	1577
% Elongación a la ruptura	28.26	300	207
HDT (°C)	62.86	76	70.5

\* La composición del SANg varía de acuerdo con los demás componentes, sólo el nylon se fija en 75 %.

Para las mezclas de SANg/NYLON en donde el nylon se estudia a una composición constante, el SANg es variable de acuerdo con el

resto de los componentes; se observa que tanto en el esfuerzo a la cedencia, como en el porcentaje de elongación, se consigue mejorar los resultados, con respecto a los hechos anteriormente en la U. de TEXAS ; no obstante que en el impacto Izod y en el módulo elástico se obtienen menores resultados a los de V.J.Triacca y D.R.Paul, en casi todas las propiedades (excepto para el módulo elástico), los valores de las pruebas mecánicas obtenidas para las mezclas de SANG/NYLON son más alevados que el de cada uno de los dos componentes que están en mayor cantidad. Mientras que en los resultados de V.J.Triacca, las propiedades para las mezclas de SANG/NYLON, normalmente están delimitadas por los valores de los dos componentes puros.

En el estudio reológico de Yuji Aoki (25) de 1992 para las mezclas de ABSr(funcionalizado con anhídrido maleico)/nylon-6, reporta altos valores de impacto Izod para mezclas con un 40 % de ABSr, lo que implica una disminución en el resto de las propiedades mecánicas; las mas disminuidas serían el esfuerzo a la cedencia y el módulo elástico así como la temperatura de deflexión por calor (HDT), por prevalecer las características del polibutadieno.

Juan C. Angola (3) hizo un estudio de diversas mezclas entre las que reportó valores de 60 MPa para el esfuerzo a la cedencia en composiciones de NYLON/SAN-SMA (70/30), usando SAN-25 y SMA-30, la ausencia de polibutadieno limitó las propiedades de impacto en el material resultante. Al modificar la formulación de los polímeros tomando en cuenta investigaciones previas, nos dan alternativas para obtener compuestos con propiedades mecánicas más balanceadas

## ANALISIS DE MEZCLAS NYLON/TPR-411

	NYLON	NYLON/TPR
Esfuerzo a la cedencia (MPa)	62.2	53.11
Módulo elástico (MPa)	1577	1600
Impacto Izod (J/m)	53.46	51.7
% de Elongación	207.29	150
HDT (°C)	60.5	63

El TPR presentó dificultades para su extrusion, por lo que no fue posible conocer sus propiedades mecánicas como componente puro; este material sólo es procesable cuando se encuentra combinado con otros polímeros, como en el caso del nylon-6. En la evaluación de propiedades de la tabla anterior, los únicos casos en los que se pudo lograr una cierta mejoría, fue en el modulo elástico y en la temperatura de deflexión por calor (HDT), lo que se explica por el contenido de poliestireno y la estructura en bloque que tiene el TPR-411.

El análisis de resultados para las mezclas SANg-2 y TPR-2 en la gráfica 7, se puede hacer considerando la teoría de distancia interpartícula de Souheng Wu (19), con respecto a propiedades de impacto. Con el SAN'g se consigue una mejor distribución de partículas por su estructura esférica, y se obtiene una distancia más uniforme entre cada una de ellas, para absorber el esfuerzo al impacto al que se someta la aleación; mientras que el TPR, con sus cadenas de poli(butadieno-estireno), no puede alcanzar el mismo acomodo molecular, y como consecuencia tendrá una menor resistencia al impacto, aún cuando se tenga igual proporción de polibutadieno en cada mezcla.

## ANALISIS TERMICO ( DSC Y TGA )

### - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Los polímeros con grupos polares o con cadenas muy grandes, tienen un escaso movimiento molecular, lo que es una de las causas por la que tienen cierta rigidez y dureza a temperatura ambiente; para reblandecer dichos polímeros se requiere aplicar calor, con lo que se detecta la temperatura de transición vítrea ( Tg ). Normalmente la Tg aumenta con el peso molecular (P.M.), y esta propiedad se estabiliza cuando se alcanzan valores elevados de P.M.

A continuación se tabulan para su discusión y análisis, los resultados de Tg, obtenidos de los termogramas de DSC que se encuentran en el anexo A.

### TEMPERATURAS LEIDAS DE LOS TERMOGRAMAS DE DSC

COMPONENTES	Tg1	Tg2 (°C)	Tr1	Tr2
SMA.....	149.51			
Nylon-6.....	42.44		226	
SAN/SMA.....	110.00			
SANg (33% Pbut, 67% SAN)..	-80.58	33.26		
TPR (70% Pbut, 30% PS )..	-87.28		4.24	50.00
SEBSf(8 % de anh. maleico)	-40.36	61.20		

**TEMPERATURAS LEIDAS DE LOS TERMOGRAMAS DE DSC**  
(SE TABULAN LAS COMPOSICIONES DE LAS MEZCLAS)

MUESTRA	Ny-6	SAN/SMA 90/10	% Pbut. *	Tg <sub>1</sub>	Tg <sub>2</sub>	Tr <sub>1</sub> (°C)	Tr <sub>2</sub>
SANG-3	50	10	14.5	30.92	113.68	225.26	
TPR-3	75	10	11.1	-80.00	101.34	56.7	219.7
C2-H 10	75	22.5	2.5	39.07		220.00	
C2-D H-10	75	22.5	2.5	36.57		218.12	
C2-D-SEBS	75	10	8.0**	73.44		218.53	
C2-D-SEBSf	75	10	8.0**	-3.57	109.15	221.88	

\* Solo se esta considerando el total de Pbut en la mezcla, se debe tomar en cuenta que el SANG tiene 67 % de SAN y 33 % de Pbut., y que el TPR-411 está compuesto de 69 % de Pbut. y 31 % de PS.

\*\* Estas cifras corresponden a SEBS y SEBSf en cada caso.

En todas las mezclas aparece con claridad la señal de temperatura de fusión del nylon-6, y en muestras como SANG-3, se distingue con claridad una Tg de 30.92°C (fig. A-5), que se asemeja a la Tg de 33.26°C que tiene el SANG (fig. A-4). En la mezcla TPR-3 es muy clara la temperatura de fusión del TPR a 56.7°C, además de dos ligeras depresiones en la curva (fig. A-7) que parecen ser la Tg del TPR a -80°C y la Tg de 101.34 del SAN/SMA premezclado.

Si comparamos los termogramas de C'2-H10 y C2-D-H10 (figs. A-8 y A-9), la Tg de 36.57°C se observa con facilidad en el segundo caso como consecuencia de un mejor mezclado en el extrusor Werner & Pleiderer de doble husillo (W & P); en el monohusillo se obtiene un material con Tg de 39.07°C que no tiene la misma nitidez.

En el termograma del SEBSf (fig. A-11) como polímero

individual, se tiene una señal de Tg a  $-40.36^{\circ}\text{C}$  y otra muy tenue a  $61.2^{\circ}\text{C}$ ; en la mezcla C2-D-SEBSf, la señal más clara está en  $-3.57^{\circ}\text{C}$  y muy atenuado a  $109.15^{\circ}\text{C}$  (fig A-12), además de la temperatura de fusión del nylon-6 a  $221.88^{\circ}\text{C}$ .

La Tg de un componente, se va a reflejar según la proporción con que se encuentre en la mezcla, y el historial térmico del producto va a estar en función de la eficiencia con que se realice la extrusión de los polímeros.

#### - ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA).

Para conocer la estabilidad térmica de los productos extruidos, se llevó a cabo la determinación de los valores de TGA, con los que se determinó su temperatura de descomposición en procesos con SANg, TPR-411, SEBSf y polibutadieno funcionalizado con anhídrido maleico (Hf-8 diluido en lubricantes de diferente peso molecular H-5000, H-10000 y H-13000).

Para el análisis de cada proceso, se tomaron en cuenta la composición de las mezclas señaladas en cada tabla, y las figuras de referencia que se encuentran en el anexo-B.

#### TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICION

MUESTRA	Ny-6*	SAN/SHA	SANg <sup>(XPbut)</sup>	TGA ( $^{\circ}\text{C}$ )
SANg-1 (C2-IR)	75	10	15 <sup>(5.5)</sup>	381.02
SANg-2 (C3-IR)	75	5	20 <sup>(7.4)</sup>	363.53
SANg-3 (C4-IR)	50	10	40 <sup>(14.5)</sup>	362.28

\* Las cifras están en % de composición.

TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICION

MUESTRA	Ny-6	SAN/SMA	TPR <sup>(xPbut)</sup>	SAN	TGA (°C)
TPR-2 (C3-HB)	75	5	10.57 <sup>(7.4)</sup>	9.43	354.81
TPR-3 (C4-HB)	75	10	15 <sup>(11)</sup>	----	363.53
C2-SEBSf	75	10	7.93*	7.07	364.9

\* Esta cifra corresponde a la proporción de SEBSf.

El efecto que tiene la composición en la estabilidad térmica, está influenciada principalmente por la composición del SAN/SMA, y por el porcentaje del polibutadieno en menor medida. Si comparamos las muestras SANG-2 con TPR-2; los dos tienen casi la misma composición, solo que TPR-2 tiene 9.43 % de SAN libre y su temperatura de descomposición (TGA) es de 354.81°C, mientras que al SANG-2 no se le agregó SAN libre y su TGA es de 346.15°C. Se puede complementar la observación anterior, si comparamos las muestras SANG-1 con SANG-2; y vemos que al disminuir la cantidad de SAN/SMA premezclado, el TGA disminuye desde 381.02°C hasta 346.15°C; a esta disminución del TGA, también contribuye el aumento en el porcentaje de Pbut., el cual tiene una baja temperatura de descomposición.

TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICION

MUESTRA	Ny-6	SAN/SMA	Hf-8	H-Lub.*	TGA(°C)
C2-H5	75	10 (90/10)	1	1.5	354.44
C2-H10	75	10 (90/10)	1	1.5	362.28
C3-H10	75	10 (85/15)	1	1.5	360.06
C2-H13	75	10 (90/10)	1	1.5	339.12

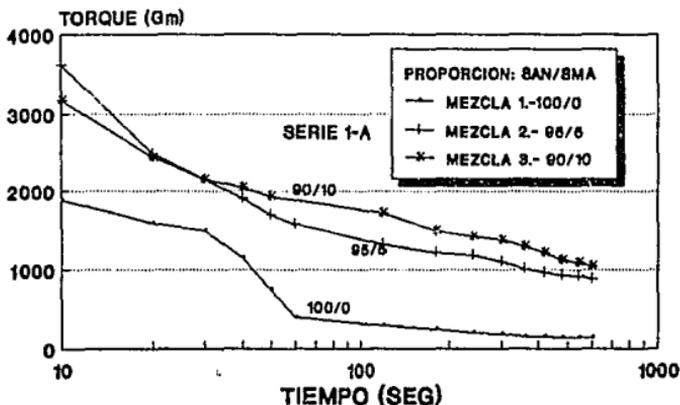
\* El peso molecular del lubricante usado es el que se señala en cada muestra.

En la tabla anterior, se consigue analizar tanto la importancia en la eficiencia de la reacción, como la consistencia que el peso molecular del Pbut. lubricante, puede aportar a la estabilidad del material (comparando las TGA de mezclas con H-5000, H-10000 y H-13000), además de la resistencia al calor que puede dar el SAN, en relación al SMA, ya que aún cuando la proporción del SMA sube en el SAN/SMA premezclado de 90/10 a 85/15, la TGA disminuye ligeramente de 362.28°C a 362.06°C.

La capacidad de fluidéz y la cantidad de polibutadieno son los principales aspectos en que influyen los lubricantes, y dado que la TGA es de 362.28°C para la mezcla (C2-H10) en que se usa un P.M. de 10,000 gr/mol, de 354.44 y 339.12°C con 5,000 y 13,000 gr/mol.; entonces con 10,000 gr/mol se puede conseguir un procesamiento más eficiente, que con los otros dos tipos de lubricantes empleados.

Tanto los resultados de pruebas mecánicas como los análisis térmicos, nos señalan que hay una relación directa entre la eficiencia de extrusión y las características mecánicas y térmicas de un material polimérico.

**TORQUE DE MEZCLADO**  
**SISTEMA Ny/SAN/SMA**  
 SE USAN Ny-6, SAN-25, SMA-25.



GRAFICA 1-A

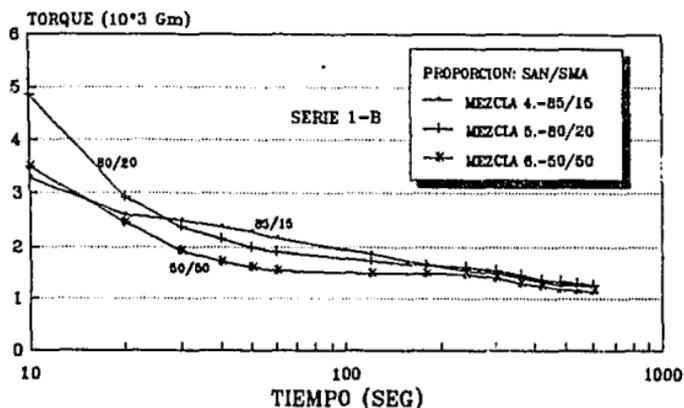
El SAN contiene 25% de acrilonitrilo y -  
 el SMA cont. 25 % de anh. maleico que --  
 combinados dan una mezcla homogénea.

**SISTEMAS DE MEZCLADO (HAAKE RHEOCORD)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	NYLON-6	SAN	SMA	SAN/SMA
MEZCLA-1	77.5	22.5	---	100/0
MEZCLA-2	77.5	20.25	2.25	95/5
MEZCLA-3	77.5	21.38	1.13	90/10

## TORQUE DE MEZCLADO

SISTEMA Ny/SAN/SMA.  
SE USAN Ny-6, SAN-25 Y SMA-25



GRAFICA 1-B

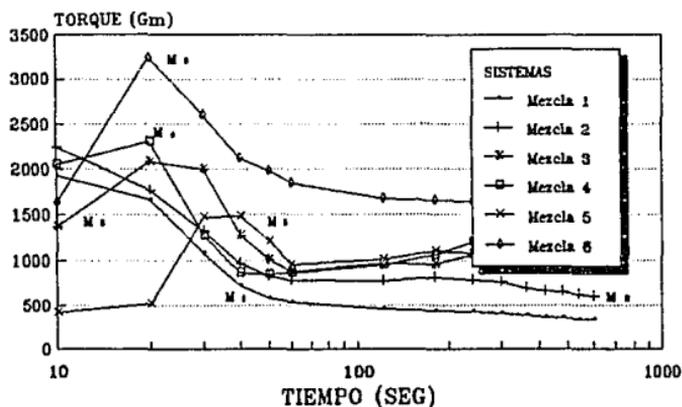
El interés de las graficas 1 y 2 consiste en observar el comportamiento en la mezcla de una poliamida y poliestirenos.

### SISTEMAS DE MEZCLADO (HAAKE RHEOCORD)

PROPORCION DE COMPONENTES (%)

	NYLON-6	SAN	SMA	SAN/SMA
MEZCLA-4	77.5	19.13	3.38	85/15
MEZCLA-5	77.5	18.00	4.50	80/20
MEZCLA-6	77.5	11.25	11.25	50/50

**TORQUE DE MEZCLADO**  
**SISTEMA NY/SAN/SMA/SANg**  
 EL Ny SE MANTIENE CTE. EXCEPTO EN MEZ-4.



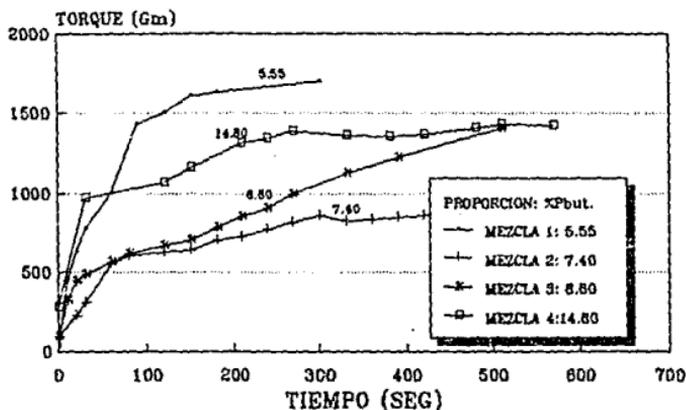
GRAFICA 2

En estas mezclas interesa observar la --  
 procesabilidad de los materiales para se  
 leccionar las condiciones mas adecuadas.

**SISTEMAS DE MEZCLADO (HAAKE RHEOCORD)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN	SMA	SANg	SAN/SMA
MEZ-1	75	4.75	0.25	20	95/5
MEZ-2	75	9.5	0.5	15	95/5
MEZ-3	75	4.5	0.5	20	90/10
MEZ-4	75	9.0	1.0	15	90/10
MEZ-5	50	9.0	1.0	40	90/10
MEZ-6	75	11.33	2.0	11.67	85/15

**TORQUE DE EXTRUSION**  
**SISTEMA :Ny/SAN/SMA/SANg**  
 SE USA SANg CON 37% DE Pbut.Y 63% DE SAN



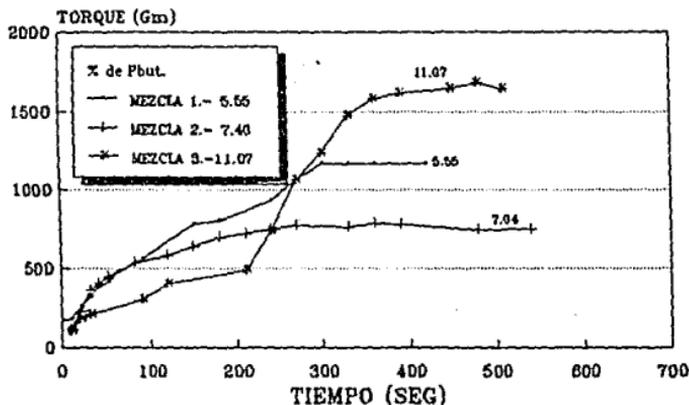
GRAFICA 3

Las proporciones de SANg (X Pbut) que se manejan son de 15 (5.55), 20 (7.40), -- 23.82 (8.80) y 40 (14.80) en monohusillo

**SISTEMAS DE EXTRUSION (MONOHUSILLO)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-8	SAN	SMA	SANg <sup>(X Pbut)</sup>	SAN/SMA
MEZ-1	75	9	1	15 <sup>(5.5)</sup>	90/10
MEZ-2	75	4.5	0.5	20 <sup>(7.4)</sup>	90/10
MEZ-3	75	—	1.2	23.8 <sup>(8.8)</sup>	—
MEZ-4	50	9	1	40 <sup>(14.8)</sup>	90/10

**TORQUE DE EXTRUSION**  
**SISTEMA :Ny/SAN/SMA/TPR**  
**LA PROPORCION SAN/SMA ES CTE=90/10**



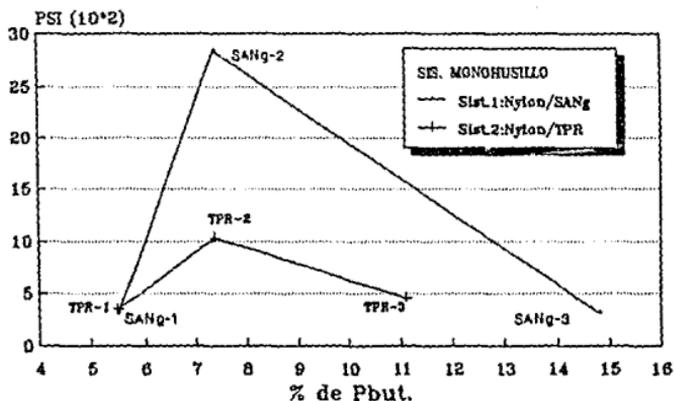
GRAFICA 4

Las composiciones correspondientes de -  
 TPR (% de Pbut.) son = 7.93(5.55),10.57  
 (7.4) y 15.1 (11.07), en buseño simple.

**SISTEMAS DE EXTRUSION (MONOHUSILLO)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN	SMA	TPR <sup>(% Pbut)</sup>	SAN/SMA
MEZ-1	75	9	1	7.93 <sup>(5.5)</sup>	90/10
MEZ-2	75	4.5	0.5	10.57 <sup>(7.4)</sup>	90/10
MEZ-3	74.9	9	1	15.1 <sup>(11.07)</sup>	90/10

ESFUERZO A LA CEDENCIA  
 SISTEMAS: NYLON/SANG; NYLON/TPR  
 SANG en core-shell, TPR en bloque



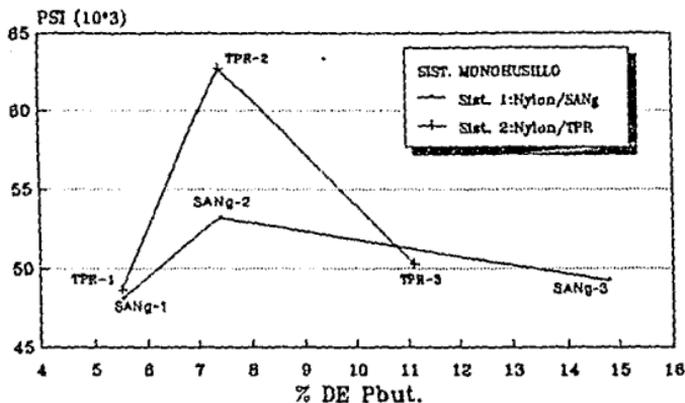
GRAFICA 6

Comportamiento mecánico para muestras obtenidas de un sistema de extrusión en bujillo simple (no inyectadas).

SISTEMAS DE EXTRUSION (MONOHUSILLO)  
 PROPORCION DE COMPONENTES (%)

	N-6	SAN/SMA	SANG <sup>(%Pbut)</sup>	N-6	SAN/SMA	TPR <sup>(%Pbut)</sup>	SAN
SANG-1	75	10	15 <sup>(5.5)</sup>	TPR-1: 75	10	7.93 <sup>(5.5)</sup>	7.07
SANG-2	75	5	20 <sup>(7.4)</sup>	TPR-2: 75	5	10.57 <sup>(7.4)</sup>	9.43
SANG-3	50	10	46 <sup>(4.8)</sup>	TPR-3: 75	10	15.1 <sup>(1.1)</sup>	0.00

**MODULO ELASTICO**  
**SISTEMAS: NYLON/SANG; NYLON/TPR**  
 ABS: 83% SAN, 37% Pbut.; TPR: 71% Pbut., 29% SAN



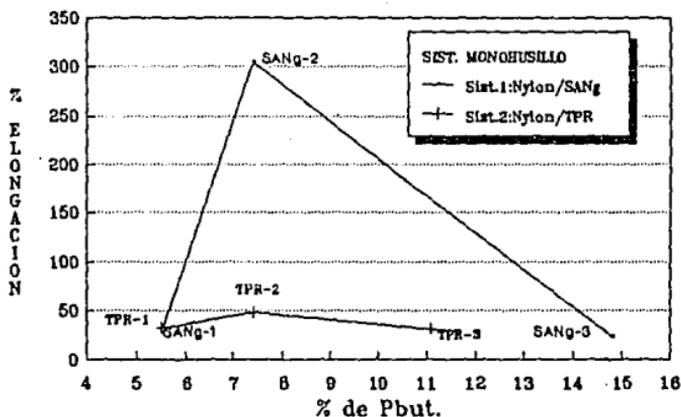
GRAFICA 6

Curvas comparativas de mercedas en las  
 que intervienen SANG (sist.1) en core-  
 shell y TPR (sist.2) en bloque.

**SISTEMAS DE EXTRUSION (MONOHUSILLO)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN/SMA	SANG <sup>(%Pbut)</sup>	N-6	SAN/SMA	TPR <sup>(%Pbut)</sup>	SAN
SANG-1	75	10	15 <sup>(5.5)</sup>	TPR-1: 75	10	7.93 <sup>(5.5)</sup>	7.07
SANG-2	75	5	20 <sup>(7.4)</sup>	TPR-2: 75	5	10.57 <sup>(7.4)</sup>	9.43
SANG-3	50	10	40 <sup>(4.8)</sup>	TPR-3: 75	10	15.1 <sup>(11.1)</sup>	0.00

**% DE ELONGACION**  
SISTEMAS: NYLON/SANg; NYLON/TPR



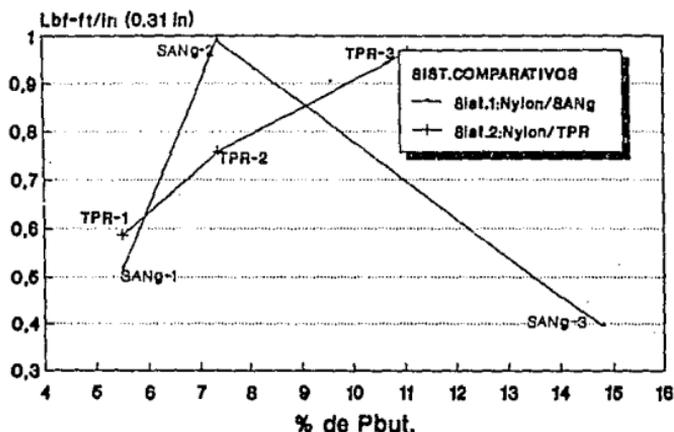
GRAFICA 7

% Elongación para dos sistemas diferentes; elaborados con un extrusor de husillo simple (muestras no inyectadas).

**SISTEMAS DE EXTRUSION (MONOHUSILLO)**  
PROPORCION DE COMPONENTES (%)

	N-6	SAN/SMA	SANg <sup>(xPbut)</sup>		N-6	SAN/SMA	TPR <sup>(xPbut)</sup>	SAN
SANg-1	75	10	15 <sup>(5.5)</sup>	TPR-1:	75	10	7.93 <sup>(6.6)</sup>	7.07
SANg-2	75	5	20 <sup>(7.4)</sup>	TPR-2:	75	5	10.57 <sup>(7.4)</sup>	9.43
SANg-3	50	10	40 <sup>(14.8)</sup>	TPR-3:	75	10	15.1 <sup>(11.1)</sup>	0.00

## IMPACTO IZOD SISTEMAS NYLON/SANG; NYLON/TPR



GRAFICA 8

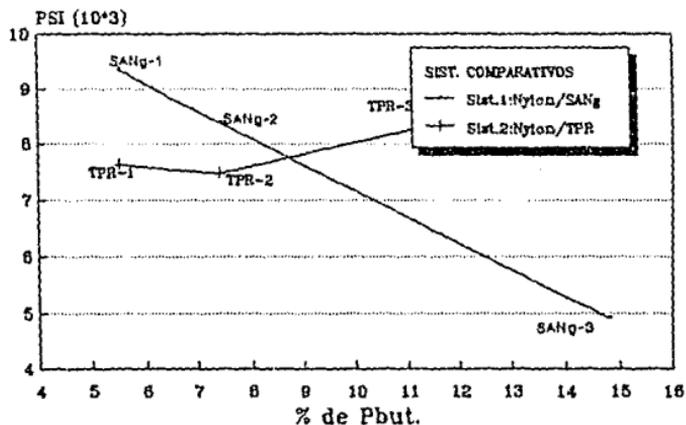
Comportamiento al impacto Izod para dos  
sist. diferentes, manejando probetas de  
inyección de espesor cto. = 0.31 pulg.

### SISTEMAS DE EXTRUSIÓN (DOBLEHUSILLO) PROPORCIÓN DE COMPONENTES (%)

	N-6	SAN/SMA	SANG <sup>(%Pbut)</sup>		N-6	SAN/SMA	TPR <sup>(%Pbut)</sup>	SAN
SANG-1	75	10	15 <sup>(6.5)</sup>	TPR-1:	75	10	7.93 <sup>(5.5)</sup>	7.07
SANG-2	75	5	20 <sup>(7.4)</sup>	TPR-2:	75	5	10.57 <sup>(7.4)</sup>	9.43
SANG-3	50	10	46 <sup>(4.8)</sup>	TPR-3:	75	10	15.1 <sup>(1.1)</sup>	0.00

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

ESFUERZO A LA CEDENCIA  
SISTEMAS: NYLON/SANG ; NYLON/TPR



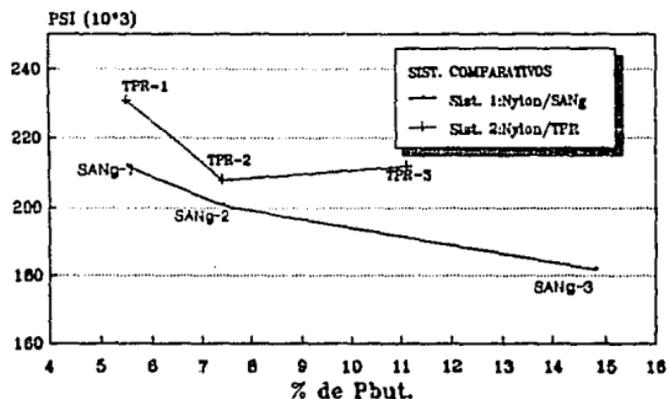
GRAFICA 9

Comportamiento del esfuerzo a la cedencia en función del % de Pbut. empleando SAN/SMA en proporción (90/10).

SISTEMAS DE EXTRUSION (DOBLEHUSILLO)  
PROPORCION DE COMPONENTES (%)

	N-6	SAN/SMA	SAN <sub>g</sub> <sup>(%Pbut)</sup>	N-6	SAN/SMA	TPR <sup>(%Pbut)</sup>	SAN
SANG-1	75	10	15 <sup>(6.5)</sup>	TPR-1: 75	10	7.93 <sup>(6.6)</sup>	7.07
SANG-2	75	5	20 <sup>(7.4)</sup>	TPR-2: 75	5	10.57 <sup>(7.4)</sup>	9.43
SANG-3	50	10	46 <sup>(14.8)</sup>	TPR-3: 75	10	15.1 <sup>(11.1)</sup>	0.00

**MODULO ELASTICO**  
**SISTEMAS: NYLON/SANG; NYLON/TPR.**  
 SANG: 63%SAN, 37%Pbut; TPR: 71%Pbut, 29%PS



GRAFICA 10

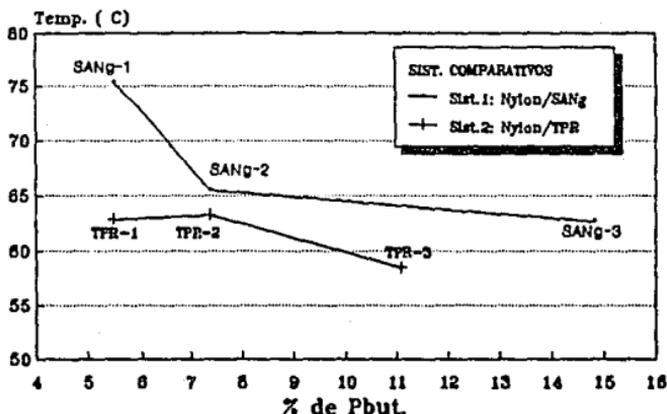
Curvas comparativas de mezclas en las -  
 que intervienen SANG (sist. 1), TPR (sist.  
 2) usando SAN/SMA en proporción 60/10.

**SISTEMAS DE EXTRUSION (DOBLEHUSILLO)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN/SMA	SANG <sup>(XPbut)</sup>		N-6	SAN/SMA	TPR <sup>(XPbut)</sup>	SAN
SANG-1	75	10	10 <sup>(5.5)</sup>	TPR-1:	75	10	7.93 <sup>(5.6)</sup>	7.07
SANG-2	75	5	20 <sup>(7.4)</sup>	TPR-2:	75	5	10.57 <sup>(7.4)</sup>	9.43
SANG-3	50	10	40 <sup>(4.8)</sup>	TPR-3:	75	10	15.1 <sup>(11.1)</sup>	0.00

## T. DE DEFLECCION (HDT)

SISTEMAS: NYLON/SANG; NYLON/TPR



GRAFICA 11

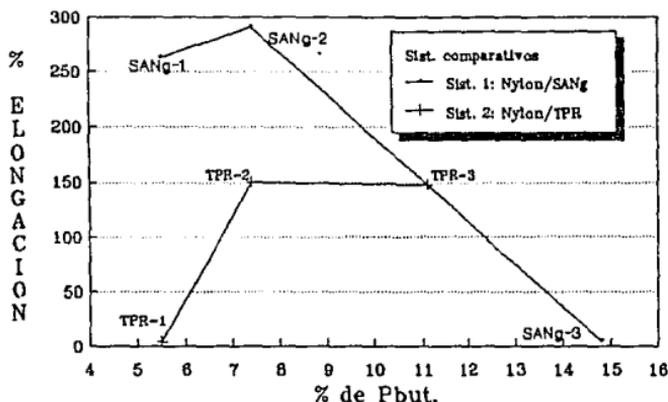
Comportamiento de la temperatura (°C) de deflexión por calor (HDT) para dos sistemas diferentes, con muestras de inyec.

## SISTEMAS DE EXTRUSION (DOBLEHUSILLO)

PROPORCION DE COMPONENTES (%)

	N-6	SAN/SMA	SANg <sup>(%Pbut)</sup>		N-6	SAN/SMA	TPR <sup>(%Pbut)</sup>	SAN
SANg-1	75	10	15 <sup>(6.5)</sup>	TPR-1: 75	10	7.93 <sup>(6.5)</sup>	7.07	
SANg-2	75	5	20 <sup>(7.4)</sup>	TPR-2: 75	5	10.57 <sup>(7.4)</sup>	9.43	
SANg-3	50	10	40 <sup>(14.0)</sup>	TPR-3: 75	10	15.5 <sup>(14.1)</sup>	0.00	

**% DE ELONGACION**  
SISTEMAS: NYLON/SANG; NYLON/TPR



GRAFICA 12

% Elongación para 2 sistemas diferentes:  
sist.1: el SANG tiene forma core-shell,  
sist.2: el TPR tiene config. en bloque.

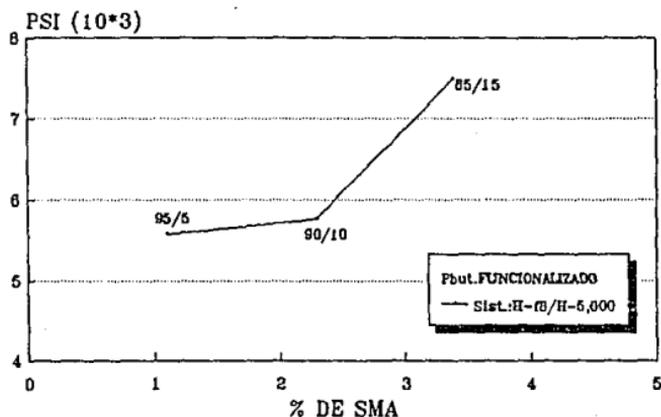
**SISTEMAS DE EXTRUSION (DOBLEHUSILLO)**

**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN/SMA	SANG <sup>(%Pbut)</sup>	N-6	SAN/SMA	TPR <sup>(%Pbut)</sup>	SAN
SANG-1	75	10	15 <sup>(5.5)</sup>	TPR-1: 75	10	7.93 <sup>(5.5)</sup>	7.07
SANG-2	75	5	20 <sup>(7.4)</sup>	TPR-2: 75	5	10.57 <sup>(7.4)</sup>	9.43
SANG-3	50	10	46 <sup>(4.8)</sup>	TPR-3: 75	10	15.1 <sup>(11.1)</sup>	0.00

## ESFUERZO A LA CEDENCIA

### SISTEMA Ny/SAN/SMA/H-18/H-5,000



GRAFICA 13

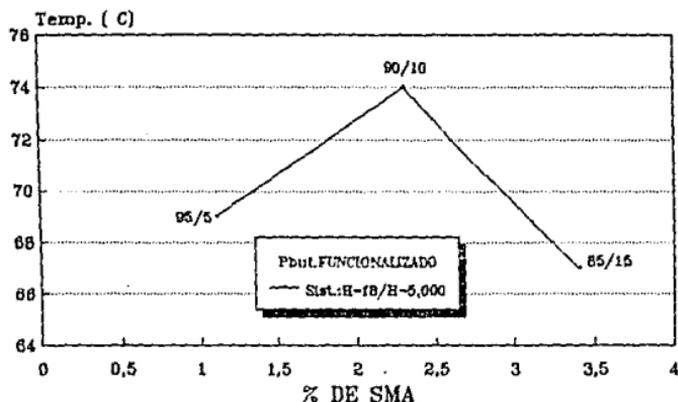
Comportamiento del esfuerzo a la cedencia en función de diferentes proporciones de SAN/SMA: 95/5, 90/10, 85/15.

## SISTEMAS DE EXTRUSION (DOBLE HUSILLO)

### PROPORCION DE COMPONENTES (%)

	N-6	SAN	SMA	H-18	H-5,000	SAN/SMA
SIST-1	75	21.38	1.13	1	1.5	95/5
SIST-2	75	20.25	2.25	1	1.5	90/10
SIST-3	75	19.13	3.37	1	1.5	85/15

**T. DE DEFLECCION (HDT)**  
**SISTEMA Ny/SAN/SMA/H-f8/H-5,000**  
**PROPORCION SAN/SMA :95/5, 90/10, 85/15.**



GRAFICA 14

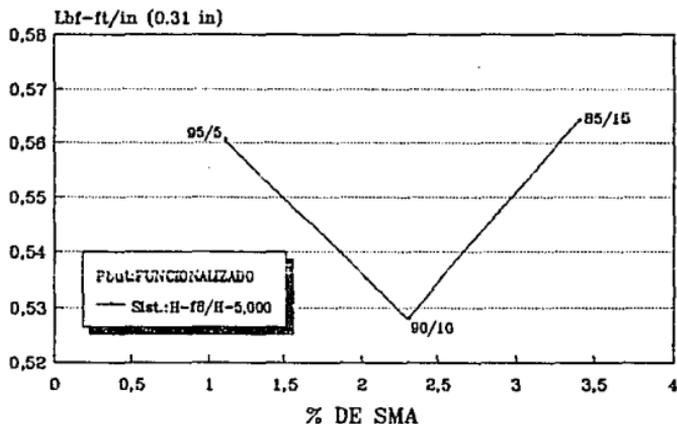
Comportamiento de la temperatura (°C) de un sistema de Pbut.funcionalizado (H-f8) diluido en Pbut. de 5,000 gr/mol.

**SISTEMAS DE EXTRUSION (DOBLE HUSILLO)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN	SMA	H-f8	H-5,000	SAN/SMA
SIST-1	75	21.38	1.13	1	1.5	95/5
SIST-2	75	20.25	2.25	1	1.5	90/10
SIST-3	75	19.13	3.37	1	1.5	85/15

## IMPACTO IZOD

SISTEMAS: N-6/SAN/SMA/H-f8/H-5000



GRAFICA 15

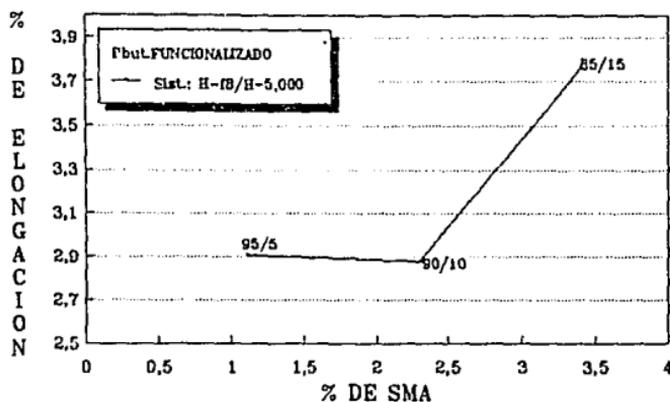
Sistema en que se emplea Pbut. funcionalizado (H-f8) y Pbut. de 5000 gr/mol de peso molecular como diluyente.

### SISTEMAS DE EXTRUSION (DOBLE HUSILLO)

PROPORCION DE COMPONENTES (%)

	N-6	SAN	SMA	H-f8	H-5,000	SAN/SMA
SIST-1	75	21.38	1.13	1	1.5	95/5
SIST-2	75	20.25	2.25	1	1.5	90/10
SIST-3	75	19.13	3.37	1	1.5	85/15

**% DE ELONGACION**  
**SISTEMA: Ny/SAN/SMA/H-f8/H-5,000**



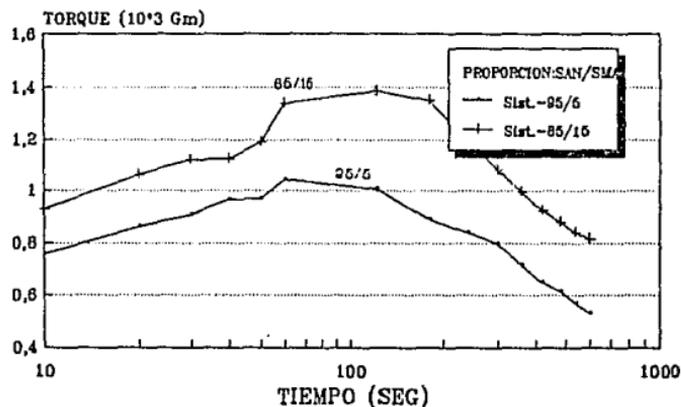
GRAFICA 18

% Elongación para un sistema a diferen-  
 tes proporciones de SAN/SMA, usando H-f8  
 diluido en Pbut. de 5,000 gr/mol.

**SISTEMAS DE EXTRUSIÓN (DOBLE HUSILLO)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN	SMA	H-f8	H-5,000	SAN/SMA
SIST-1	75	21.38	1.13	1	1.5	95/5
SIST-2	75	20.25	2.25	1	1.5	90/10
SIST-3	75	19.13	3.37	1	1.5	85/15

**TORQUE DE MEZCLADO**  
**SISTEMA :Ny/SAN/SMA/H-f8/H-10,000**  
**MEZCLA COMPATIBILIZADA**



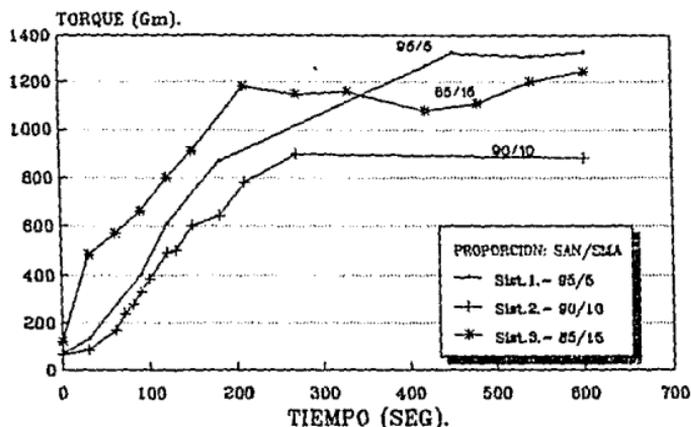
GRAFICA 17

Mezcla de poliamida con una fase vítrea-  
(SAN/SMA) variable y una elastomérica ---  
(H-f8/H-10,000) constante.

**SISTEMAS DE MEZCLADO (HAAKE RHEOCORD)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN	SMA	H-f8	H-10000	SAN/SMA
SIST-1	75	21.38	1.12	1	1.5	95/5
SIST-2	75	19.13	3.38	1	1.5	85/15

**TORQUE DE EXTRUSION**  
**SISTEMA :Ny/SAN/SMA/H-f8/H-10,000**



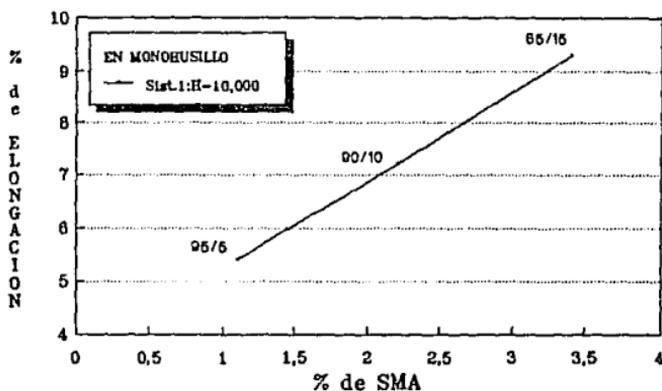
GRAFICA 18

La proporción de Pbut. con 10,000 gr/mol de peso molecular (H-10,000) es cte=1.5% y el Pbut. funcionalizado (H-f8) cte=1 %

**SISTEMAS DE EXTRUSION (MONOHUSILLO)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN	SMA	H-f8	H-10000	SAN/SMA
SIST-1	75	21.38	1.13	1	1.5	95/5
SIST-2	75	20.25	2.25	1	1.5	90/10
SIST-3	75	19.13	3.38	1	1.5	85/15

**% DE ELONGACION**  
**SISTEMA: Ny/SAN/SMA/H-f8/H-10,000**  
**PROPORCION SAN/SMA: 95/5, 90/10, 85/15.**



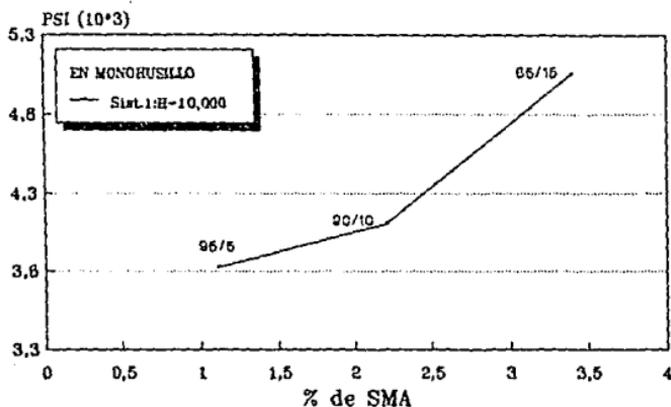
GRAFICA 19

Sistema Ny/SAN/SMA max Pbut. funcionalizado con anhídrido maleico al 8% en peso y diluido en Pbut. de 10,000 gr/mol.

**SISTEMAS DE EXTRUSION (MONOHUSILLO)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN	SMA	H-f8	H-10000	SAN/SMA
SIST-1	75	21.38	1.13	1	1.5	95/5
SIST-2	75	20.25	2.25	1	1.5	90/10
SIST-3	75	19.13	3.38	1	1.5	85/15

**ESFUERZO A LA CEDENCIA**  
**SISTEMA: N<sub>y</sub>/SAN/SMA/H-F8/H-10,000**  
**H-F8 y H-10,000 SON POLIBUTADIENOS(\*).**



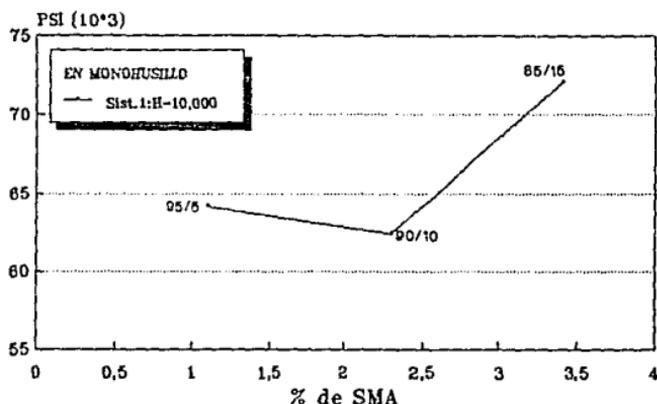
GRAFICA 20

Esfuerzo a la cedencia para un sistema -  
 con diferentes proporciones de SAN/SMA :  
 (1).- 95/5, (2).- 90/10, (3).- 85/15.

**SISTEMAS DE EXTRUSION (MONOHUSILLO)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN	SMA	H-F8	H-10000	SAN/SMA
SIST-1	75	21.38	1.13	1	1.5	95/5
SIST-2	75	20.25	2.25	1	1.5	90/10
SIST-3	75	19.13	3.38	1	1.5	85/15

**MODULO ELASTICO**  
**SISTEMA: Ny/SAN/SMA/H-f8/H-10,000**  
**PROPORCION SAN/SMA: 95/5, 90/10, 85/15**



GRAFICA 21

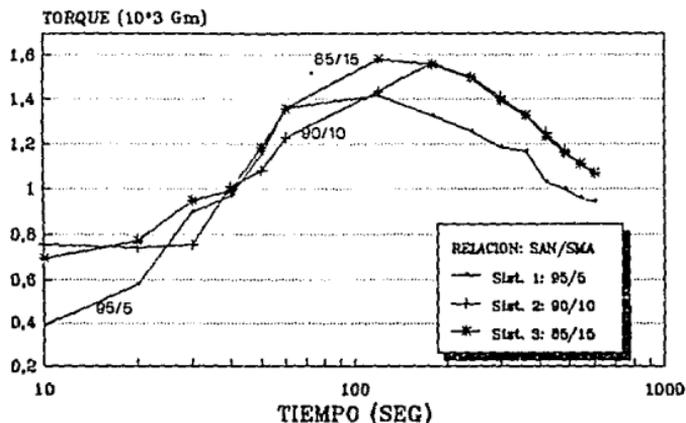
Sistema en que intervienen Pbut. funcionalizado (H-f8) y Pbut. de 10,000 gr./mol de peso molecular.

**SISTEMAS DE EXTRUSION (MONOHUSILLO)**

**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN	SMA	H-f8	H-10000	SAN/SMA
SIST-1	75	21.38	1.13	1	1.5	95/5
SIST-2	75	20.25	2.25	1	1.5	90/10
SIST-3	75	19.13	3.38	1	1.5	85/15

**TORQUE DE MEZCLADO**  
**SISTEMA: Ny/SAN/SMA/H-13,000**



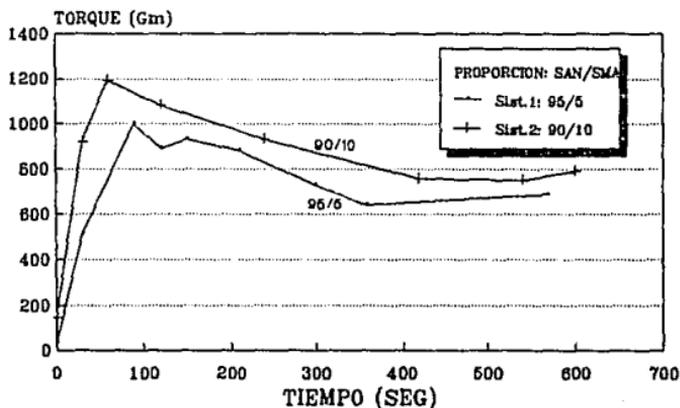
GRAFICA 22

Comportamiento del est. mecánico (Gm) para el mezclado (se incrementa), según aumenta la proporción de SMA en el sistema

**SISTEMAS DE MEZCLADO (HAAKE RHEOCORD)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-6	SAN	SMA	H-18	H-13000	SAN/SMA
SIST-1	75	21.38	1.12	1	1.5	95/5
SIST-2	75	20.25	2.25	1	1.5	90/10
SIST-3	75	19.13	3.38	1	1.5	85/15

**TORQUE DE EXTRUSION**  
**SISTEMA: Ny/SAN/SMA/Hf-8/H-13,000**  
**EL Pbul. CONTIENE Anh. MALEICO AL 8%(Hf-8)**



GRAFICA 23

EL Pbul. con 13,000 gr/mol (H-13,000) se adiciona con el fin de servir como elastomero lubricante, el nylon es cte=75 %.

**SISTEMAS DE EXTRUSION (MONOHUSILLO)**  
**PROPORCION DE COMPONENTES (%)**

	N-8	SAN	SMA	H-f8	H-13000	SAN/SMA
SIST-1	75	21.38	1.13	1	1.5	95/5
SIST-2	75	20.25	2.25	1	1.5	90/10

## ANEXO A

En esta sección se presentan los termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), en los que se determinan las temperaturas de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de los materiales extruídos.

- \_ Componentes de partida : Nylon-6, SMA-25, SAN/SMA (90/10), SANg, TPR-411, SEBSf.
  
- \_ Mezclas de Nylon-6 y SAN/SMA (90/10) con diferentes tipos de elastómeros (SANg, TPR-411, SEBS, SEBSf y Hf-8 diluido en lubricantes de Mn igual a 10,000 y 13,000.

Sample: PS-MA E. SANCHEZ C.  
Size: 22.8000 mg  
Method: TECNICOS ACADEMICOS  
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL 10°/MIN

DSC

File: C:\PS-MA-ESC.001  
Operator: C. VAZQUEZ R.  
Run Date: 17-Mar-92 18:00

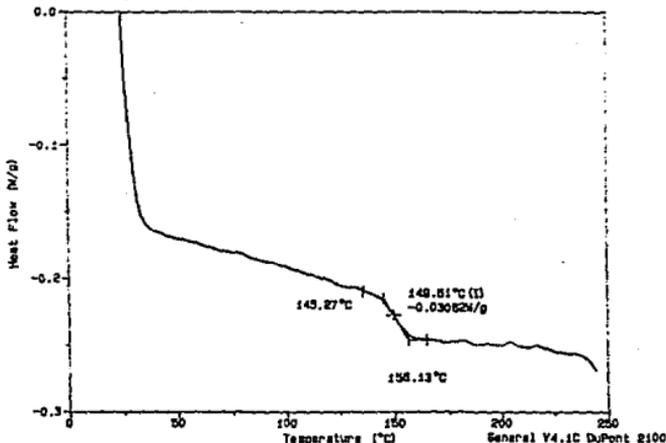


Fig. A-1.- Termograma de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para el componente puro SMA-25, el cual nos da una sola señal a 149.51°C.

Sample: NYLON ANTONIO VAZQUEZ  
Size: 11.0000 mg  
Method: O.MANERO  
Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL 10°C/MIN

DSC

File: C:\NYLON-6-ESC.001  
Operator: M.A. GARCIA R.  
Run Date: 17-Mar-92 18:00

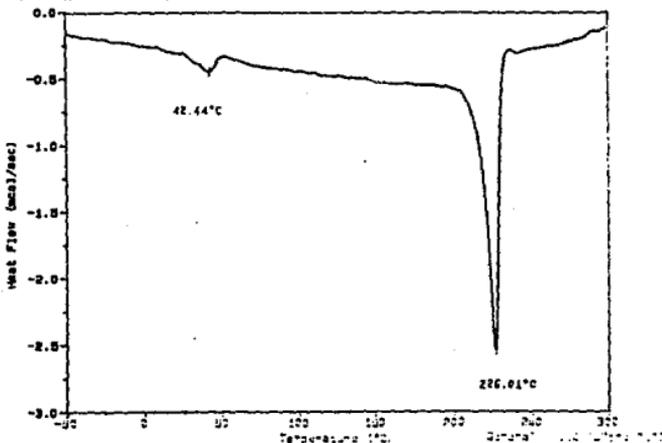


Fig. A-2.- Termograma de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del nylon-6, la  $T_g$  se observa a 11.82°C, y la temperatura de fusión a 227°C.

Sample: SAN-SMA 90/10 A. VAZQUEZ  
Size: 6.0000 mg  
Method: ERNESTO  
Comment: ATM DE NZ VEL DE CAL. 10\*/MIN

DSC

File: C:\SMAAY.875  
Operator: M.A. CANSECO.  
Run Date: 20-Apr-84 09:49

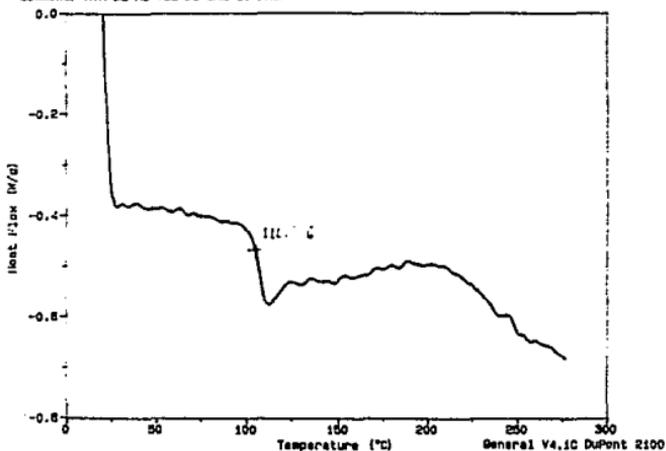


Fig. A-3.- Termograma de una mezcla de 90 % SAN (poli(estireno-acrilonitrilo)) con 10 % de SMA (poli(estireno-anhídrido maleico)). El SAN contiene 25 % de acrilonitrilo y el SMA contiene 25 % de anhídrido maleico. Se observa una temperatura de transición vítrea a 110°C.

Sample: SAN-6 IR A. VAZQUEZ  
 Size: 12.3000 mg  
 Method: T. OJANA  
 Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL 10°C/MIN

DSC

File: C:\DINOS.411  
 Operator: M.A. GANSECO  
 Run Date: 17-JUN-94 16:59

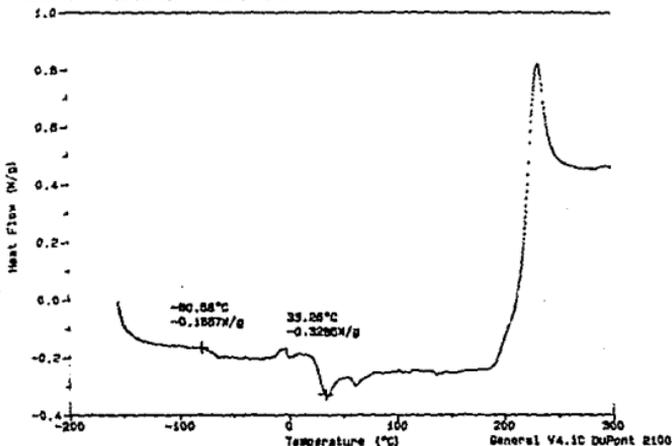


Fig. A-4.- Termograma de temperatura de transición vitrea para el SANG (poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) que corresponde al SAN(63 %) injertado en un núcleo de Pbut. (37%).

Sample: C3-0 IR A. VAZQUEZ G M 0302  
 Size: 37.8000 mg  
 Method: O. RAMERO  
 Comment: ATM DE N2 VEL. DE CAL 10°C/MIN

DSC

File: A:\C3-0-IRAY.931  
 Operator: C. VAZQUEZ RAMOS  
 Run Date: 12-May-94 10:38

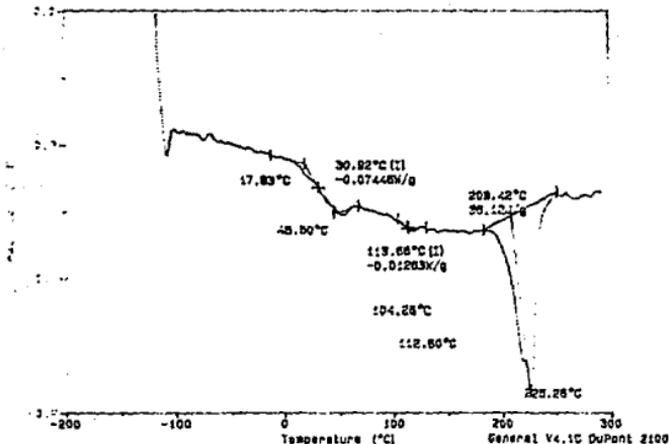


Fig. A-5.- Termograma de temperatura de transición vitrea para el sistema N-6(75 %), SAN/SMA(90/10(10 %)), SANG(40 %). Se detectan dos Tg, una a 30.92°C y 112.6°C; la temperatura de fusión del N-6 se observan a 225.26°C.

Sample: TPR 411 A.VAZQUEZ O.M. 03.02  
 Size: 9.3000 mg  
 Method: DSC10  
 Comment: ATN DE H2 VEL. DE CAL. 10°C/ MIN.

DSC

File: C:\D196.089  
 Operator: M.A. CANSECO  
 Run Date: 22-Apr-84 09:58

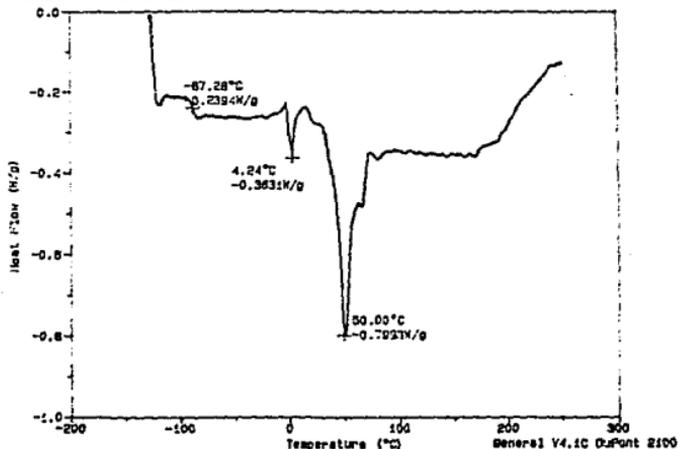


Fig. A-6.- Termograma del TPR-411 (estructura en bloque con 71 % de Pbut. y 29 % de PS) en donde se detecta una temperatura de transición vítrea a  $-87.28^{\circ}\text{C}$  y dos temperaturas de fusión a  $4.24^{\circ}\text{C}$  y a  $50^{\circ}\text{C}$ .

Sample: N-6 75 A. VAZQUEZ O.M. 03.02  
 Size: 19.7000 mg  
 Method: DSC10  
 Comment: ATN DE H2 VEL. DE CAL. 10°C/ MIN.

File: C:\D196.092  
 Operator: M. A. CANSECO  
 Run Date: 22-Apr-84 10:17

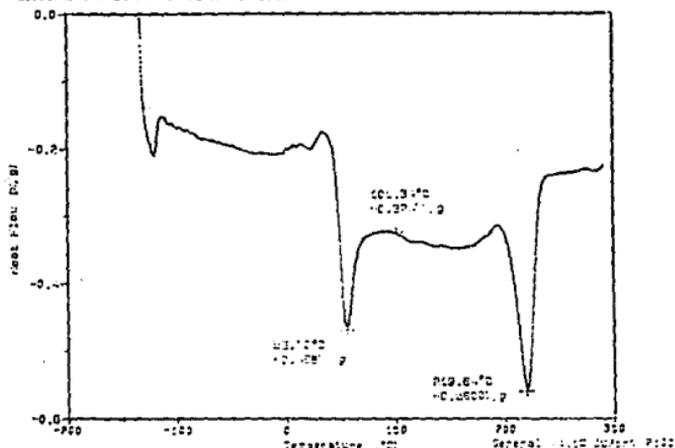


Fig. A-7.- Termograma de la mezcla N-6(75 %), SAN/SMA(90/10 (10 %) y TPR(15.1 %). Con el 15.1 % de TPR se tiene un total de 11.1 % de Pbut. en la mezcla, y se observa un ligero reblandecimiento en  $-80^{\circ}\text{C}$ , una Tg a  $101.34^{\circ}\text{C}$  y dos temperaturas de fusión a  $56.7^{\circ}\text{C}$  y a  $219.64^{\circ}\text{C}$ .

Sample: C'2-H10 A. VAZQUEZ 0302  
Size: 26.7000 mg  
Method: O. MANERO  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10\*/MIN

DSC

File: C'2-H10AV.309  
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
Run Date: 6-Apr-94 11:51

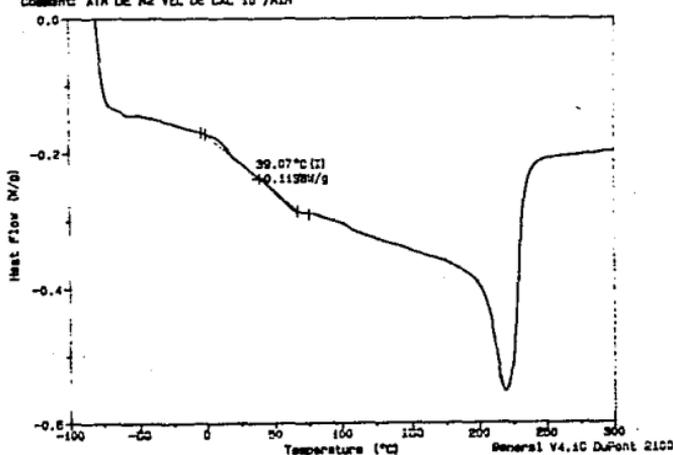


Fig. A-8.- Termograma de DSC para la mezcla que contiene N-6 (75%), SAN/SMA(90/10(22.5%)), Hf-8(1 %), H-10,000(1.5%); extruidos con husillo simple. Se detecta una temperatura de transición vítrea a 39.07°C además de la temperatura de fusión del nylon-6 a 221°.

Sample: C'2-D H10 A. VAZQUEZ O.M. 0302  
Size: 32.2000 mg  
Method: O. MANERO  
Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10\*/MIN

DSC

File: C'2-DH10AV.929  
Operator: C. VAZQUEZ RAMOS  
Run Date: 11-May-94 13:34

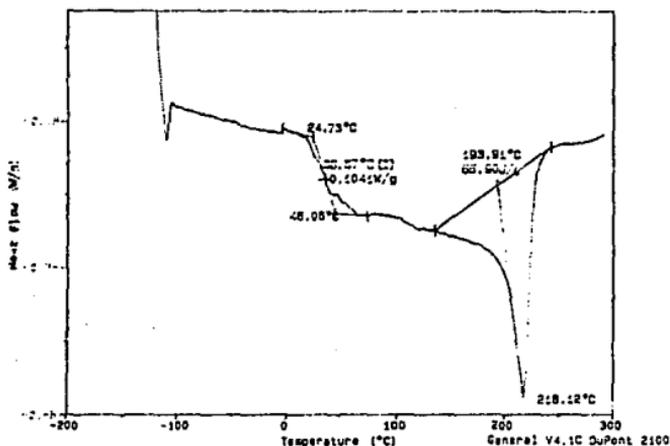


Fig. A-9.- Termograma de temperatura de transición vítrea para la mezcla de N-6(75 %), SAN/SMA(90/10(22.5 %)), Hf-8(1%) H-10,000(1.5 %) extruido con doble husillo (W & P). Se observa una sola temperatura de transición vítrea a 36.57°C y la temperatura de fusión del N-6 a 218°C.

Sample: CP-0-SIAS A. 1. 21 0307  
Site: 19.8222 °g  
Instr: D. 1010AD  
Current: 470 20.17 140 20.00 207.000

1007

File: D:\CP-0-SIAS.S16  
Operator: D. 1010AD 140005  
Run Date: 02-14-84 11:35

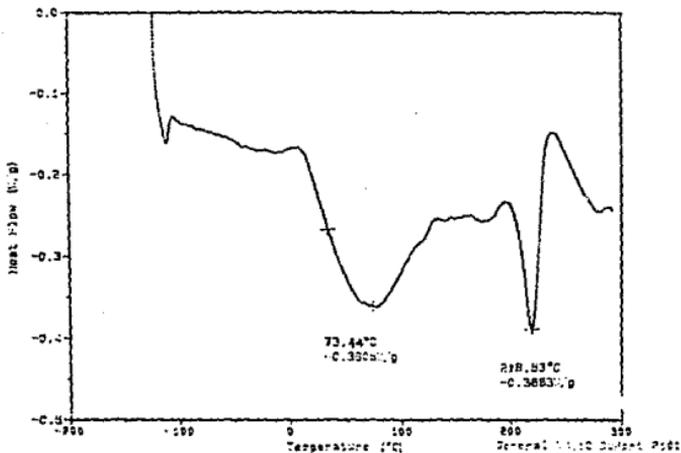


Fig.A-10.- Termograma de temperatura de transición vitrea de la mezcla de reacción SEBS(7.93%), N-6(75%), SAN/SMA (90/10 (10%)), SAN(7.07%), todo extruido en un sistema de doble husillo; se observa la temperatura de fusión del nylon a 218.56 °C

Sample: SEBS-F 2P A. V. O. M.0302  
Size: 24.0000 mg  
Method: D.MANERO  
Comment: ATM DE NZ VEL DE CAL 10\*/MIN

DSC

File: C:\SEBS-F2P\AV.368  
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
Run Date: 20-May-94 12:59

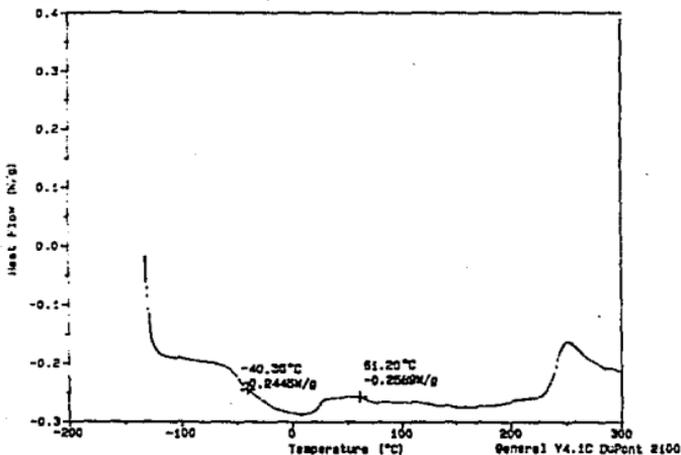


Fig. A-11.- Termograma de temperatura de transición vitrea para el SEBSf (poli(estireno-etileno-butileno-estireno)) funcionalizado con 2 % de anhídrido maleico.

Sample: CE-O-SEBSF A. V. O. M.0302  
Size: 23.9000 mg  
Method: D.MANERO  
Comment: ATM DE NZ VEL DE CAL 10\*/MIN

DSC

File: C:\CE-O-SEBSF.367  
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
Run Date: 20-May-94 12:33

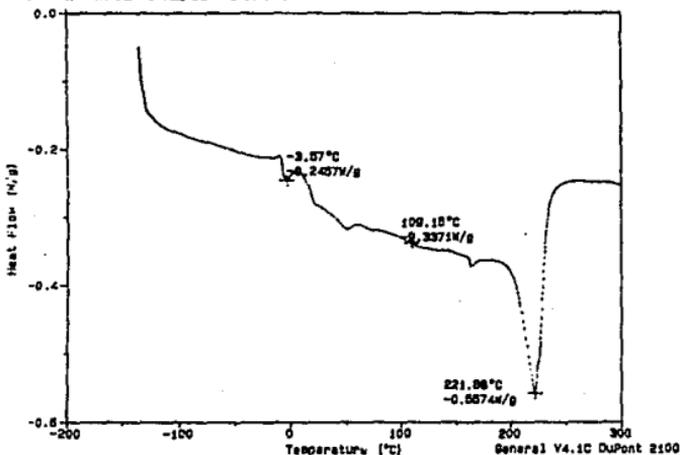


Fig.- A-12.- Termograma de temperatura de transición vitrea para la mezcla N-6(75 %), SAN/SMA (90/10 (10 %)), SEBSf (7.93 %), y SAN (7.07%).

## ANEXO B

En esta sección se presentan los termogramas de Análisis termogravimétrico (TGA) para la obtención de la temperatura de descomposición y estabilidad térmica de los siguientes materiales.

\_ Mezclas de Nylon-6 y SAN/SMA (90/10) con :

SANG (15, 20, y 40 %).

TPR-411 (10.57 y 15.1 %).

SEBSf (7.93 %).

Hf-8 (diluído con Pbut de Mn = 5,000 ,  
10,000 y 13,000)

Sample: SAN 25 ANTONIO VAZQUEZ  
 Size: 19.1650 mg  
 Method: O. HANSEN  
 Comment: 17% DE NITROGENO VELOC DE CAL 10°C/MIN

TGA

File: C:\AVTGA.C01  
 Operator: M. A. CANSECO  
 Run Date: 11-08-84 12:02

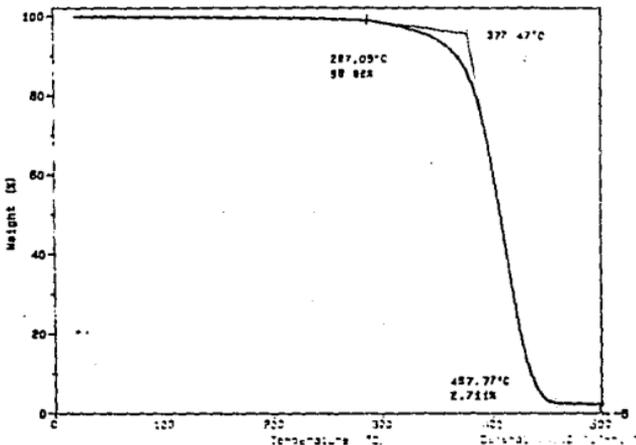


Fig. B-1 .- Termograma de descomposición del componente SAN al 100 % .

Sample: SMA 25 ANTONIO VAZQUEZ 2ª CORRIEN  
 Size: 22.2770 mg  
 Method: O. HANSEN  
 Comment: 17% DE NITROGENO VELOC DE CAL 10°C/MIN

TGA

File: C:\AVTGA.C03  
 Operator: M. A. CANSECO  
 Run Date: 11-08-84 09:44

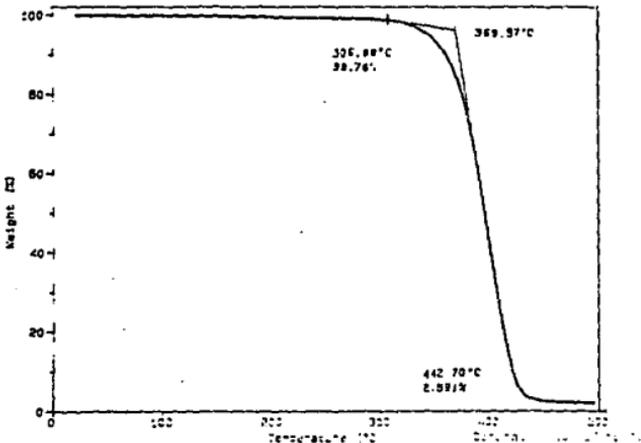


Fig. B-2 .- Termograma de descomposición del componente SMA al 100 % .

Sample: C12-IR A. VAZQUEZ CM 0302  
 Size: 15.7710 mg  
 Method: O. MANERO  
 Comment: ATM, DE N2 VEL DE CAL 10°/MIN

TGA

File: C12-IRAVON.463  
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
 Run Date: 30-Sep-93 15:12

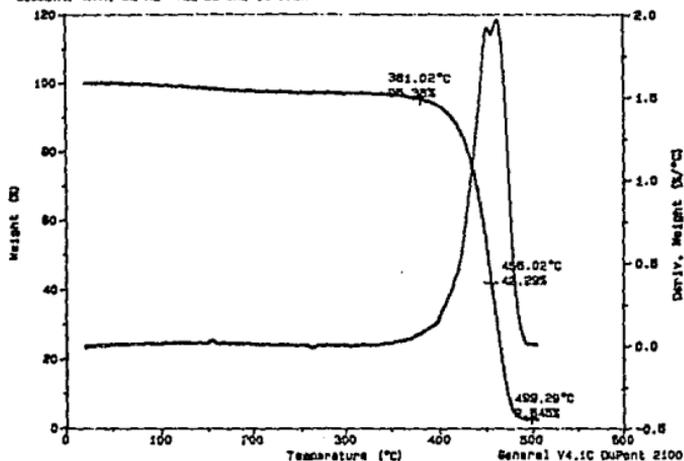


Fig. B-3.- Termograma de descomposición del producto de reacción N-6 (75 %), SAN/SMA (90/10 (10 %)) y SANG (15 %); con este contenido de SANG se tiene 5.5 % de Pbut. en la mezcla.

Sample: C3-IR A V. CM 0302  
 Size: 28.4850 mg  
 Method: O. MANERO  
 Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 10°/MIN

TGA

File: C3-IR-AV.374  
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
 Run Date: 14-Jun-94 11:50

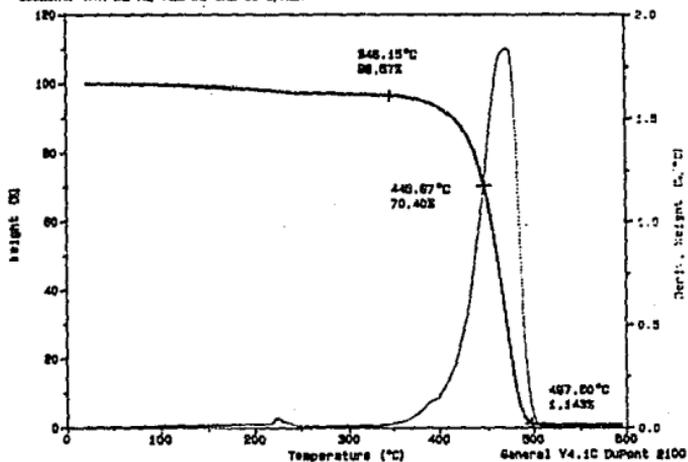


Fig. B-4.- Termograma de descomposición del producto de reacción N-6 (75 %), SAN/SMA (90/10 (5 %)), y SANG (20 %); con este contenido de SANG se tiene 7.4 % de Pbut. en la mezcla.

Sample: C-4-TR A. VAZQUEZ CM 0302  
 Size: 24.2280 mg  
 Method: D. MANERO  
 Comment: ATM. DE H2 VEL DE CAL 10°/MIN

TGA

File: C-C-4-TRAYOH.484  
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
 Run Date: 1-Oct-93 11:52

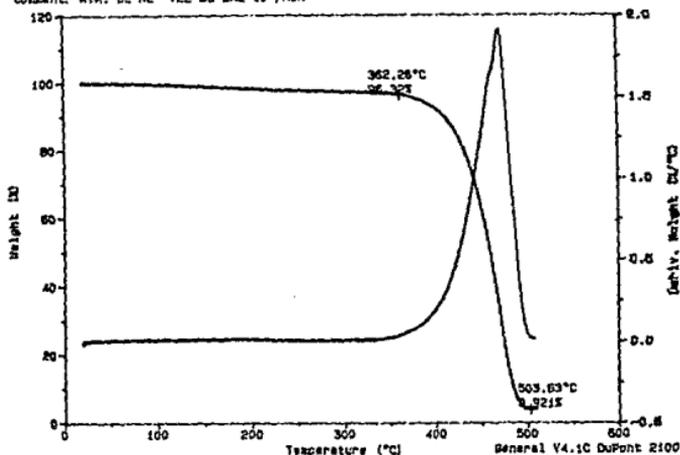


Fig. B-5.- Termograma de descomposición del producto de reacción N-6 (50 %), SAN/SMA (90/10 (10 %)), y SANG (40 %); con este contenido de SANG se tiene 14.5 % de Pbut. en la mezcla.

Sample: C3-HB A V. CM 0302  
 Size: 21.7200 mg  
 Method: D. MANERO  
 Comment: ATM DE H2 VEL DE CAL 10°/MIN

TGA

File: C-C3-HB-AV.878  
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
 Run Date: 13-Jun-94 12:14

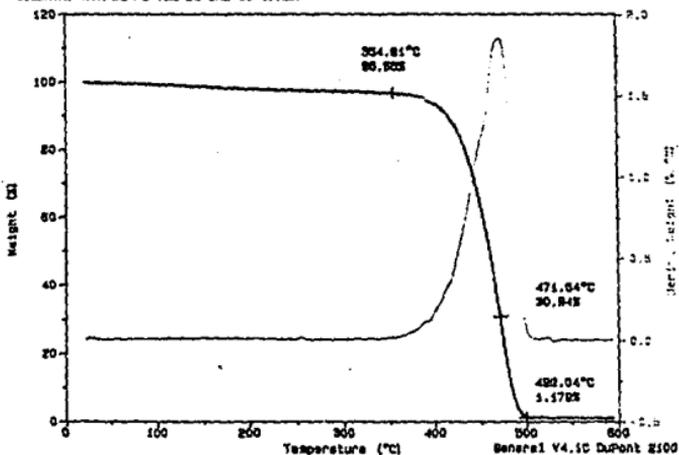


Fig. B-6.- Termograma de descomposición del producto de reacción N-6 (75 %), SAN/SMA (90/10 (10 %)), y TPR (10.57 %) con este contenido de TPR se tiene 7.4 % de Pbut. en la mezcla. SAN (9.43 % sin premezclar).

Sample: C-4-HB A. VAZQUEZ OM 0302  
 Size: 20.5700 mg  
 Method: D. MANERO  
 Comment: ATK. DE H2 VEL DE CAL 10°/MIN

TGA

File: C-C-4-HBAYDN.485  
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
 Run Date: 1-Oct-93 14:49

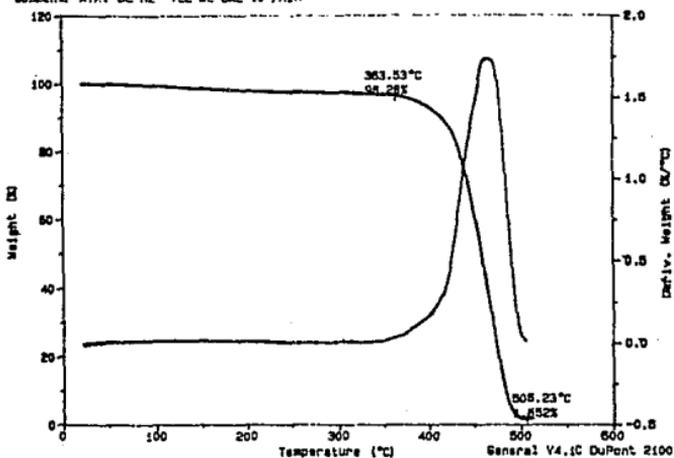


Fig. B-7.- Termograma de descomposición del producto de reacción N-6 (75 %), SAN/SMA (90/10 (10 %)), y TPR (15.1 %); con este contenido de TPR se tiene 11.07 % de Pbut. en la mezcla.

Sample: C2-BEBSF AV OM 0302  
 Size: 28.4750 mg  
 Method: A. MACIEL  
 Comment: ATK DE H2 VEL DE CAL 10°C/MIN

TGA

File: C-C2-BEBSF AV.308  
 Operator: C. VAZQUEZ RAMOS  
 Run Date: 8-Jun-94 17:31

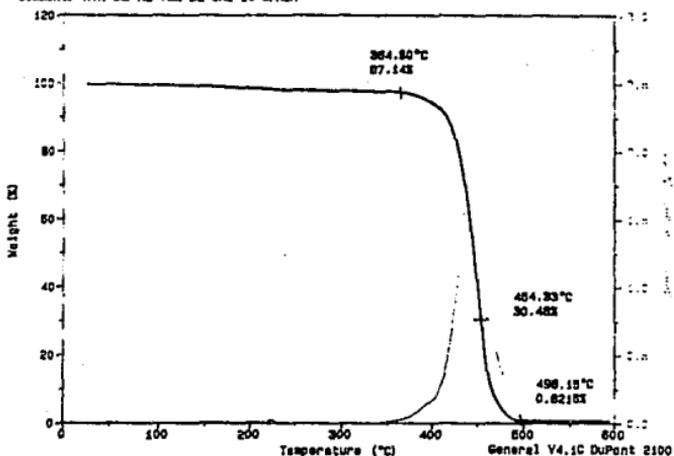


Fig. B-8.- Termograma de descomposición del producto de reacción N-6 (75 %), SAN/SMA (90/10 (10 %)), SEBSf (7.93 %), y SAN (7.07%).

Sample: C2-15 A Y. CM 0302  
 Size: 35.7090 mg  
 Method: O. MANERO  
 Comment: ATN DE N2 VEL DE CAL 10°C/MIN

TGA

File: C2-15-AV.373  
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
 Run Date: 14-Jun-94 12:30

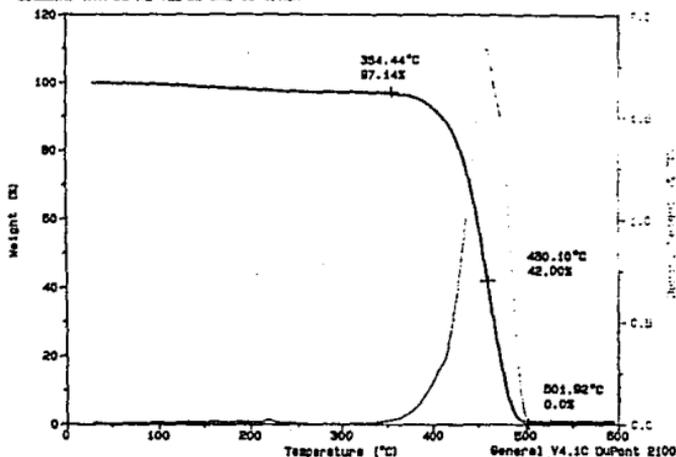


Fig. B-9.- Termograma de descomposición del producto de reacción N-6 (75 %), SAN/SHA (90/10 (10 %)), Hf-8 (1 %), y H-5,000 (1.5 %).

Sample: C2-H10 A. VAZQUEZ CM 0302  
 Size: 10.1370 mg  
 Method: O. MANERO  
 Comment: ATN N2 VEL. CAL. 10°/MIN

TGA

File: C2-H10AV.618  
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
 Run Date: 22-Feb-94 11:12

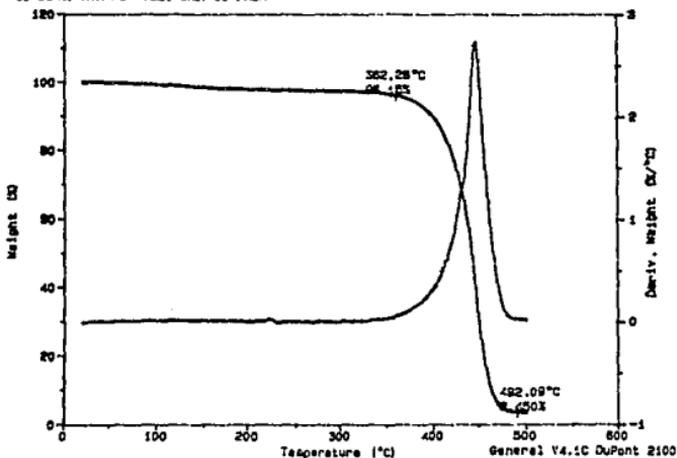


Fig. B-10.- Termograma de descomposición del producto de reacción N-6 (75 %), SAN/SHA (90/10 (10 %)), Hf-8 (1 %) y H-10,000 (1.5 %).

Sample: C'B-H10 A. VAZQUEZ D. M. 0302  
 Size: 17.320 mg  
 Method: G. MANERO  
 Comment: ATM. DE H2 VEL DE CAL 10°/MIN

TGA

File: C'C'B-H10DM.494  
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
 Run Date: 7-Oct-93 11:08

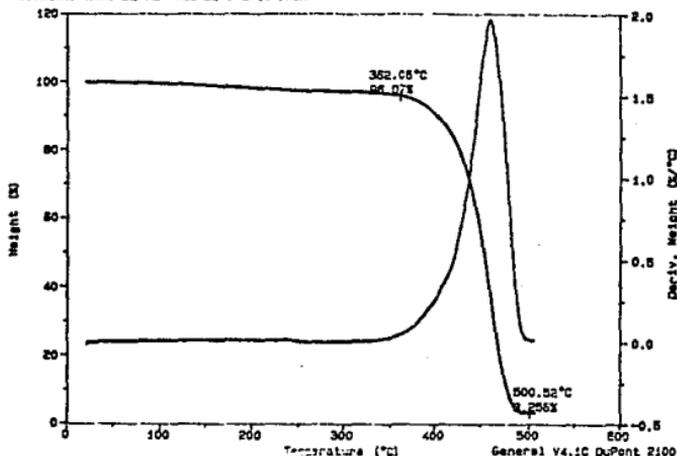


Fig. B-11.- Termograma de descomposición del producto de reacción N-6 (75 %), SAN/SMA (85/15 (10 %)), Hf-8 (1 %) y H-10,000 (1.5 %).

Sample: C-2 H-13 A. VAZQUEZ DM 0302  
 Size: 18.3420 mg  
 Method: G. MANERO  
 Comment: ATM DE H2 VEL.CAL. 10°/MIN

TGA

File: C'C-2-H13AV.831  
 Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS  
 Run Date: 4-Mar-94 10:43

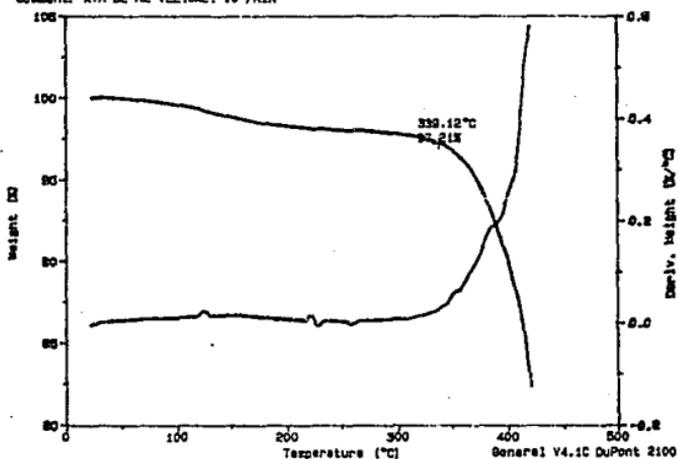


Fig. B-12.- Termograma de descomposición del producto de reacción N-6 (75 %), SAN/SMA (90/10 (10 %)), Hf-8 (1 %) y H-13,000 (1.5 %).

CAPITULO CINCO

CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

\_\_\_ El proceso de mezclado nos permite seleccionar las composiciones mas recomendables, en función de los valores de viscosidad que se alcancen y que nos faciliten su procesamiento.

\_\_\_ 85/15, 90/10 y 95/5 son las proporciones de los poliestirenos funcionalizados (SAN/SMA), que nos conducen a la obtención de mezclas con viscosidades moderadas (los esfuerzos de torque equivalente están entre 3000 y 4000 Gm).

\_\_\_ El criterio de viscosidad, además de las características del material y de la facilidad para su manejo físico durante el proceso, nos ayudan a escoger la adecuada proporción de SAN/SMA ( )=/10) para efectuar la incorporación del elastómero (SANG) en un sistema Ny/SAN/SMA.

\_\_\_ El análisis de las pruebas mecánicas (de los materiales extruidos en monohusillo) nos permite ver cómo influye el porcentaje de Pbut. y el tipo de estructura que se maneje en cada caso. En el esfuerzo a la cedencia y porcentaje de elongación, se consiguen resultados muy favorables con un 20 % de SANG (equivalente al 7.4 % de Pbut), mientras que es mejor usar 10.57 % de TPR-411 (7.4 % de Pbut.) para conseguir mejorar el módulo elástico.

\_\_\_ Al realizar la extrusión con doble husillo, se modifica por completo la cinética de reacción, y aumenta la eficiencia del proceso considerando propiedades físicas, como el esfuerzo a la cedencia, módulo elástico y porcentaje de elongación de materiales obtenidos en uno y otro proceso (monohusillo o doble husillo).

\_\_\_ En análisis comparativos de mezclas (entre SANG y TPR) con 5.5 % de Pbut., los resultados de materiales extruídos en doble husillo son favorables en todos los casos, con respecto a los obtenidos en un extrusor de husillo simple. Es decir, que el procesamiento con dos husillos al mismo tiempo es mucho mejor, y el grado de eficiencia va a estar en función del diseño de cada equipo.

\_\_\_ Del proceso con doble husillo se observa que el esfuerzo a la cedencia y porcentaje de elongación disminuyen si se aumenta el SANG (Pbut. con estructura núcleo-envolvente), y las mismas propiedades aumentan a medida que se usa mayor cantidad de TPR-411 (Pbut. en bloque); además, considerando tanto pruebas de impacto Izod como módulo elástico se puede afirmar que las propiedades mecánicas van a disminuir con el aumento de Pbut. en forma núcleo-envolvente.

\_\_\_ A medida que se usa mayor cantidad de Pbut. en bloque (TPR-411), los valores de esfuerzo a la cedencia y porcentaje de elongación tienden a aumentar y el módulo elástico a disminuir.

\_\_\_ En la temperatura de deflexión por calor (HDT), se dá el hecho de que a mayor concentración de Pbut. menor HDT, lo que es una consecuencia del efecto de disminución en la viscosidad que produce el calor en los elastómeros.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Stanley Middleman, Fundamentals of Polymer Processing, Ed. Mc Graw Hill, Mc Graw Hill Book Company, pp. 123-169 (1977).
- 2.- J. Maruta, T. Ouguzawa and T. Inoue; Polymer, 29, 2056 (1988).
- 3.- Juan C. Angola, Y. Fujita, T. Sakai y T. Inohue; J. of Polym. Sci., Parte B, 26, 807 (1988).
- 4.- B. K. Kim and S. J. Park; J. of Appl. Polym. Sci., 43, 357 (1991).
- 5.- A.S. Brown, K. Fujimori and Ian E. Craven; J. of Polym. Sci.: Parte A, Polymer Chem., 27, 315 (1989).
- 6.- Marion G. Hansen and David D. Bland; Polym. Eng. and Sci., 25, 896 (1985).
- 7.- H. Suárez, J. W. Barlow and D.R. Paul; J. of Appl. Polym. Sci., 29, 3253 (1984).
- 8.- Y. Aoki, American Chem. Soc., Macromolecules, 23, 2309 (1990).
- 9.- H. Münstedt, Polymer Eng. and Sci., 21, 259 (1981).
- 10.- S. Jacovic y J. Djonlagic et al, Polymer Eng. & Sci., 25, 751 (1985)
- 11.- J. M. Brady, Polymer, 33, 2981 (1992).
- 12.- W. E. Nelson, "Nylon Plastics Technology", Ed. The Plastics and Rubber Institute, (1976).
- 13.- K. Min, J. L. White and J. F. Fellers; Polymer Eng. & Sci., 24, 1327 (1984).
- 14.- J. W. Barlow and D.R. Paul; Polymer Eng. & Sci., 24, 525 (1984).
- 15.- H. Keskkula and D. R. Paul "Rubber Toughening of Thermoplastics Polymers" Dpto. of Chem. Eng. & Cen. for Polym. Resch. University of Texas at Austin, Texas. zip number 78712-USA.

16. - A. Crespy, C. Caze, D. Coupe et al; Polymer Eng. & Sci., 32, 273 (1992).
17. - J. M. Willis, B. D. Favis and J. Lunt; Polymer Eng. & Sci., 30, 1073 (1990).
18. - J. J. Herpels and L. Mascia, Eur. Polym. J., 26, 997 (1990)
19. - Souheng Wu, Polymer, 26, 1855 (1985).
20. - M. R. Grancio, Polymer Eng. & Sci., 12, 213 (1972).
21. - D. R. Paul and J. W. Barlow, Polymer, 25, 487 (1984).
22. - Encyclopedia of Polymer Science and Tecnology, John Wiley & Sons. Inc., 2<sup>nd</sup>Ed, N. Y., 12, 399-453 (1988).
23. - J. Kressler, H. W. Kammer, G. Schmidt-Naake and K. Herzog, Polymer 29, 686 (1988).
24. - M. Suess, J. Kressler and H. W. Kammer; Polymer, 28, 957 (1987).
25. - Y. Aoki and M. Watanabe, Polymer Eng. & Sci., 32, 878 (1992).
26. - Triacca V. J. et al, "Reactive Compatibilization of Blends of Nylon-6 and ABS Materials". Dpto. of Chem. & Cen. for Polym. Resch. The University of Texas at Austin, Texas 78712.
27. - J. H. Kim, H. Keskkula and D. R. Paul; J. of Appl. Polym. Sci., 40, 183 (1990).
28. - M. E. Fowler, H. Keskkula and D. R. Paul; Polymer, 28, 1703 (1987).
29. - M. E. Fowler, H. Keskkula and D. R. Paul, J. of Appl. Polym. Sci., 35, 1563 (1988).
30. - A. J. Oshinski, H. Keskkula and D. R. Paul; Polymer, 33, 268, (1992).
31. - Y. Takeda, H. Keskkula and D. R. Paul; Polymer , 33, 3173, (1992).

- 32.- Corona Flores Rosa M<sup>a</sup> Clara, "Extrusión Reactiva de Poli(estireno-  
anhídrido maleico ) con aminas y elastómeros, Tesis UNAM (1994).
- 33.- Eugene R. Moore, Ind. Eng. Chem., 25, 315 (1986).