

00358



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

2

"ESTUDIO DEL EFECTO DE LA RADIACION GAMMA
EN LA MICROESTRUCTURA, PROPIEDADES
MECANICAS Y TERMICAS DE MEZCLAS
POLIESTIRENO + SBR"

287190

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:
**DOCTORADO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)**

P R E S E N T A :
GONZALO MARTINEZ BARRERA

DIRIGIDA POR EL DR. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES

MEXICO, D.F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

A la memoria de mi madre y de mi hermano.

**A los amores de mi vida: Marybel, Nat y Dyl, los quiero
muchísimo.**

A mi padre y hermanos.

Gracias!

AGRADECIMIENTOS

Mi más grande agradecimiento al Dr. Victor Manuel Castaño Meneses. En primera instancia, por la dirección del presente trabajo, y en segunda, por el apoyo que siempre me ha brindado de manera incondicional. Sin duda un gran ser humano.

A la Dra. Guillermina Burillo Amezcua y al Dr. Juan Carlos Cheang Wang, por su apoyo académico como miembros del comité tutorial. Quienes con sus sugerencias llevaron a la culminación del presente trabajo.

A los miembros del jurado, Dr. Jorge Rickards Campbell, Dr. Ricardo Vera Graziano, Dr. Dmitri Likhatchev, Dr. Ciro Falcony Guajardo, Dr. Emilio Bucio Carrillo y Dr. José Rogelio Rodríguez Talavera, por su valioso tiempo en la revisión del presente trabajo. Sus comentarios y sugerencias sirvieron para engrandecer el presente trabajo.

En especial a la M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega por sus valiosos consejos y asesoría técnica, en las observaciones de las muestras en el microscopio electrónico de barrido a su cargo, en el Instituto de Física de la UNAM.

A la Quím. Carmen Vázquez por su asesoría técnica en el análisis térmico de las muestras, en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

A la M. en C. Rosa María Lima, por su asesoría técnica en la preparación de las muestras y obtención de espectros FT-infrarrojos y FT-Raman, en el Instituto de Física de la UNAM.

Al M. en C. Epifanio Cruz Zaragoza y al Fís. Francisco García Flores por el servicio y asesoría técnica en la irradiación de las muestras, en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

Al Dr. Alberto Alvarez Castillo y a la Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos, por su apoyo incondicional tanto académico como laboral, durante mi estancia en el Instituto Tecnológico de Zacatepec.

Al Fís. Manuel García Hipólito y al Fís. Enrique Martínez del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su apoyo académico y de amistad, durante mi estancia en el Instituto.

A mis compañeros amigos, con quienes he compartido experiencias académicas y ratos muy agradables. En especial a Abraham, Félix, Armando y Ramón.

Un muy especial agradecimiento a la Sra. Guadalupe Zarza, por su apoyo y prestancia para conmigo, siempre que lo he solicitado. Así como, por la facilidad brindada en la utilización de su equipo de trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.

Al Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de Instituto de Física de la UNAM, por la ayuda proporcionada durante el trabajo de investigación.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por haberme permitido ser alumno de doctorado.

Al Instituto Tecnológico de Zacatepec por la ayuda proporcionada para la realización del trabajo.

INDICE

OBJETIVOS DEL TRABAJO DE INVESTIGACION	i
CAPITULO I: INTRODUCCION	1
1.1 PROCESAMIENTO, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS	
1.1.1 Generalidades	1
1.1.2 Mezclas poliméricas	6
1.1.3 Procesos de manufactura	12
1.1.4 Caracterización de propiedades	
1.1.4.1 Microscopía	14
1.1.4.2 Espectroscopía infrarroja y Raman	17
1.1.4.3 Análisis térmico mediante DSC y TGA	20
CAPITULO II: REVISION DE ESTUDIOS ANTERIORES	
2.1 PROCESAMIENTO, ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO MECANICO-TERMICO: DEL POLIESTIRENO Y LOS HULES SBR	
2.1.1 La matriz: el poliestireno	25
2.1.2 La fase elastomérica: SBR (Styrene Butadiene Rubber)	31
2.2 ESTUDIOS PREVIOS SOBRE LA ESTRUCTURA, COMPORTAMIENTO MECANICO-TERMICO DE MEZCLAS DE ALTO IMPACTO	
2.2.1 Sistemas multifase	41
2.2.2 Estructura y comportamiento mecánico en HIPS	41
2.2.3 Caracterización de HIPS	46
2.2.3.1 Microscopía electrónica	47
2.2.3.2 Procesamiento digital de imágenes	48
2.2.3.3 Degradación ultrasónica combinada con refractometría y resonancia magnética nuclear	49
CAPITULO III: OBTENCION Y CARACTERIZACION DE LAS MEZCLAS DE POLIESTIRENO+SBR	
3.1 OBTENCION DE LAS MEZCLAS	51
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA LA CARACTERIZACION	
3.2.1 Caracterización mecánica en: tensión, flexión, resistencia al impacto y microdureza	55
3.2.2 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	58
3.2.3 Caracterización reológica mediante el índice de flujo en fundido (MFI)	58
3.2.3 Caracterización mediante espectroscopías FT-infrarroja y FT- Raman	59
3.2.4 Caracterización térmica mediante TGA y DSC	59

CAPITULO IV: RESULTADOS PARA LAS MEZCLAS DE POLIESTIRENO+SBR

4.1	MORFOLOGIA Y PROPIEDADES MECANICAS	
4.1.1	Comportamiento mecánico en tensión	60
4.1.2	Comportamiento mecánico en flexión	75
4.1.3	Comportamiento de la resistencia al impacto	84
4.1.4	Análisis morfológico de las superficies después de la fractura	90
4.1.5	Comparación entre el esfuerzo de ruptura en tensión y la resistencia al impacto	98
4.1.6	Comportamiento mecánico en microdureza	102
4.2	COMPORTAMIENTO REOLOGICO	
4.2.1	Índice de flujo en fundido (MFI)	104
4.3	ASIGNACION DE BANDAS POR ESPECTROSCOPIA	
4.3.1	Espectroscopías FT-Infrarroja y FT-Raman	107
4.4.	COMPORTAMIENTO TERMICO	
4.4.1	Análisis por TGA y DSC	114

CAPITULO V: EXPOSICION A LA RADIACION Y RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DE LAS MEZCLAS IRRADIADAS DE POLIESTIRENO+SBR

5.1	EXPOSICION A LA RADIACION	
5.1.1	Conceptos básicos	119
5.1.2	Dosimetría de la radiación	120
5.1.3	Radiación en polímeros	121
5.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA LA IRRADIACIÓN	
5.2.1	Procedimiento de irradiación	125
5.2.2	Evaluación de la resistencia al impacto	125
5.3	RESULTADOS PARA LAS MEZCLAS IRRADIADAS Y COMPARACION CON LAS MEZCLAS NO IRRADIADAS	
5.3.1	Evaluación de la resistencia al impacto	126
5.3.2	Evaluación morfológica	
5.3.2.1	De las mezclas no irradiadas	128
5.3.2.2	De las mezclas irradiadas	134
5.3.3	Evaluación mediante la teoría de escalamiento	160
5.3.4	Espectroscopía de las mezclas irradiadas	169
5.3.5	Evaluación térmica de las mezclas irradiadas	171

CAPITULO VI: MODELOS PARA LA EXPLICACION DE LA RESISTENCIA AL IMPACTO

6.1.1	Introducción	175
6.1.2	Modelos que relacionan las características de las partículas y la fracción en volumen de hule	175
6.1.3	Modelos que relacionan la formación de grietas y la fracción en volumen de hule	178
6.1.4	Modelos que involucran la fractura por grietas	180
6.1.5	Mecanismos de fractura para distintas matrices poliméricas	182
6.1.6	Estudios previos que relacionan los parámetros involucrados en los modelos	183
6.2	TEORIA DE ESCALAMIENTO	
6.2.1	Introducción	185
6.2.2	Conceptos de escalamiento en la física de polímeros	186
	CONCLUSIONES	190
	REFERENCIAS	194
	ANEXOS	
•	Artículos publicados	198

Resumen de
la tesis:

(máximo 250 palabras)

The so-called high-impact polymeric blends have been extensively studied. Although, the manufacturing process and the specific characteristics of the materials involved require of sophisticated methodologies. Accordingly, the investigation aims to establish in a first stage the answers of two fundamental questions: the most appropriate technology for manufacturing polystyrene/SBR blends and microstructural study by scanning electron microscopy. In the second stage, according to the results of the mechanical properties (tensile strength, flexural strength, impact, microhardness), spectroscopies (FT-Infrared, FT-Raman), thermal (TGA, DSC) and rheological (MFI) and by taking into account the methodological difficulties in the traditional manufacturing process, it was possible to improve the properties by using gamma radiation. This methodology has been proven in a number of different polymers, but there are not reports on blends even for microscopy studies. The results show that an improvement of 1098.6% in impact strength, as compared to the polystyrene matrix, can be achieved when a polystyrene/SBR -87/13 ratio was used, provided the SBR's had a linear structure and also for the 70/30 ratio of butadiene/styrene, with diameters ranging between 0.38 and 1.15 microns. Finally, the impact values were with 21.2% when the blends are irradiated at 150 Kgy, improved up to respect to no-irradiated blends.

Resumen de la tesis:

(maximo 250 palabras)

Dentro del estudio de mezclas poliméricas diseñadas para resistir alto impacto, los procesos de manufactura y los materiales empleados, requieren de sofisticadas metodologías. Razón por la cual, la investigación planteó en una primera etapa, la solución a dos aspectos fundamentales: una tecnología propia para la elaboración de mezclas poliestireno+SBR y el estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido. En una segunda etapa, de acuerdo a los resultados obtenidos de pruebas mecánicas (tensión, flexión, impacto, microdureza), espectroscópicas (FT-Infrarroja, FT-Raman), térmicas (TGA, DSC) y reológicas (MFI), y con base en las dificultades metodológicas que implican los procesos de manufactura tradicionales, se mejoraron las propiedades estructurales, mediante el uso de radiación gamma. Metodología que ha probado ser efectiva en diversos polímeros, pero que en mezclas de poliestireno+SBR no ha sido estudiada. Los resultados señalan un mejoramiento del 1098.6% de la resistencia al impacto respecto al valor obtenido por la matriz poliestireno, cuando se utilizó la razón de 87/13 para los componentes poliestireno/SBR. Los hules SBR fueron de estructura lineal con una razón de 70/30 de butadieno/estireno, con tamaños entre 0.38 y 1.15 micras. Mejor aún, los valores de la resistencia al impacto se mejoraron hasta un 21.2% cuando las mezclas se irradiaron a 150 kGy, respecto a las mezclas no irradiadas.

OBJETIVOS DEL TRABAJO DE INVESTIGACION

El propósito de éste proyecto de investigación es estudiar los efectos de la radiación gamma en mezclas poliméricas diseñadas para resistir alto impacto: poliestireno+SBR. Para esto, se ha dividido el trabajo en dos etapas: 1) caracterización de las propiedades fisicoquímicas antes de la irradiación y 2) caracterización del efecto de la irradiación sobre las mezclas más resistentes al impacto.

En la primera etapa, se evalúa el comportamiento mecánico de las mezclas, para lo cual se llevan a cabo las pruebas de: impacto Izod ranurado, tensión y flexión.

Mediante un estudio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se analizan las características superficiales de las mezclas (tamaño de las partículas de hule, morfología de las fases involucradas, posibles tipos de fractura, etc.) y se establece su relación con los resultados de las pruebas mecánicas. Para la caracterización de la estructura molecular se plantea un estudio de espectroscopía FT-Infrarroja y FT-Raman, donde se observan los diferentes modos vibracionales, rotacionales, etc., de los enlaces presentes.

Se realiza la caracterización térmica mediante termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Finalmente, para cuantificar la procesabilidad de las mezclas se realiza un estudio reológico utilizando la prueba de índice de flujo en fundido.

Una vez caracterizadas las mezclas se lleva a cabo la segunda etapa, que consiste en someter las mezclas más resistentes al impacto a un tratamiento mediante radiación gamma. De tal forma que se puedan mejorar las propiedades estudiadas de las mezclas no irradiadas y proponer las condiciones necesarias para obtener un buen material de alto impacto. Se evalúa el impacto, y de nueva cuenta se relaciona con el estudio microestructural llevado a cabo por microscopía electrónica de barrido. También se cuantifican los cambios estructurales, mediante las espectroscopías FT-Infrarroja y FT-Raman. Finalmente se evalúan los cambios en propiedades térmicas mediante TGA y DSC.

Cabe señalar la relevancia de los resultados obtenidos en las dos etapas, en comparación a los reportados en la literatura para otro tipo de mezclas poliméricas, en donde se carece de un estudio microestructural, limitándose al típico análisis macroscópico (comportamiento mecánico).

Finalmente y tomando como base los resultados de microscopía después de la irradiación, la investigación se apoyó en dos conceptualizaciones modernas sobre la descripción microestructura-macroestructura de las mezclas: 1) los modelos de endurecimiento de polímeros y 2) la teoría de escalamiento: Esto con el fin de predecir el comportamiento fisicoquímico de distintas clases de mezclas poliméricas.

Por último, es posible argumentar que la investigación ha permitido establecer las bases para el mejoramiento en la propiedad mecánica de impacto de mezclas poliestireno+SBR, cuando se utiliza la radiación gamma.

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 PROCESAMIENTO, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS

En el marco del desarrollo tecnológico la ciencia de materiales ha contribuido con numerosas investigaciones, que han culminado en la incorporación de nuevos materiales al quehacer tanto social como científico. Los ejemplos son variados y de diversa índole, existiendo materiales aplicados en el área de la información y la comunicación, en el aerospacio, en medicina, en transportación, etc.

De alguna u otra forma hemos sido beneficiados alguna vez con los nuevos materiales. Es por tanto tarea de nuestra comunidad científica, contribuir con aportaciones que permitan el desarrollo de nuevas tecnologías. Que generen materiales cada vez más útiles, más baratos y principalmente que permitan salvaguardar aquellos que han sido utilizados desmesuradamente.

Desde hace tres décadas muchos polímeros han sido utilizados en productos, tales como fibras, películas o recubrimientos. Esto debido a su bajo costo y a las ventajas que sus propiedades fisicoquímicas presentan sobre otros materiales. En este sentido, la ciencia de los polímeros ha ganado mucho terreno. Siendo posible escoger monómeros idóneos para la conformación de materiales. En donde se puede controlar la longitud promedio de cadenas, las fuerzas de enlace y la regularidad con la cual las cadenas pueden empaquetarse.

Es conocido que las propiedades fisicoquímicas de los materiales dependen en gran medida de su estado condensado (cristalino, amorfo, etc.) y de los cambios estructurales logrados mediante diferentes metodologías. Actualmente el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas ha despertado gran interés entre los investigadores, tanto teóricos como experimentales. Resultando muy atractivo desarrollar metodologías que permitan controlar parámetros estructurales.

1.1.1 Generalidades

El estado sólido, algunas veces llamado estado condensado, incluye tanto a los polímeros cristalinos como a los polímeros amorfos. Este estado comprende a los siguientes grupos de polímeros: los plásticos, los elastómeros, las fibras, los adhesivos y los recubrimientos. En general, los polímeros amorfos no contienen regiones cristalinas y los polímeros "cristalinos" son por lo regular semicristalinos, ya que contienen cantidades apreciables de material amorfo.

Un polímero amorfo no exhibe un patrón de difracción de rayos-X cristalino, además si la estructura de los polímeros cristalinos es ordenada o regular, entonces la estructura de los polímeros amorfos presenta grandes ó pequeñas cantidades de desorden. Actualmente, los polímeros amorfos en el estado vítreo son llamados sólidos amorfos.

A diferencia del estado amorfo, en el estado cristalino los rayos-X se difractan, En este sentido, el estado cristalino de polímeros es como el estado cristalino de moléculas pequeñas. Sin embargo, los polímeros cristalizados en masa nunca son totalmente cristalinos, ya que en su estructura se presentan tanto secuencias de cadenas largas como cadenas anidadas.

El desarrollo de la cristalinidad en polímeros depende de la regularidad de la estructura. Por lo cual, polímeros isotácticos y sindiotácticos usualmente cristalizan, mientras que los polímeros atácticos, con algunas excepciones (donde los grupos laterales son pequeños o altamente polares), no lo hacen. Por otro lado, en mezclas de polímeros isotácticos y polímeros atácticos, se observa una cristalinidad reducida. En donde sólo la porción isotáctica cristaliza.

Los polímeros cristalinos constituyen muchos de los plásticos y fibras del comercio común. Dentro de los cuales se encuentran: el polietileno, el polipropileno, las poliamidas, los poliésteres y la celulosa. Esta última usada en ropa en ambas presentaciones, ya sea como material natural, el algodón o como material regenerado, el rayón. Más aún en forma de película se denomina celofán.

Transiciones en polímeros

Los estados de la materia de componentes de *bajo peso molecular* son bien conocidos: cristalino, líquido y gaseoso. Las temperaturas para estas transiciones de primer orden que separan estos estados son igualmente conocidas: de fusión y de ebullición. Sin embargo, otra transición de primer orden bien conocida es la transición cristalino-cristalino, en la cual un componente cambia de una forma cristalina a otra.

En contraste, los polímeros de bajo peso molecular se descomponen antes del llegar al punto de ebullición. Sin embargo pueden alcanzar una estructura cristalina total. De hecho, muchos polímeros importantes no cristalizan del todo, sino que forman vidrios a bajas temperaturas. A altas temperaturas, forman líquidos viscosos.

Dependiendo de la temperatura, el tiempo y de la estructura molecular, los polímeros amorfos presentan diferentes comportamientos físicos y mecánicos. A bajas temperaturas, los polímeros amorfos son vítreos, duros y quebradizos. Este es el estado vítreo. Conforme aumenta la temperatura, los polímeros amorfos se suavizan en un intervalo de temperaturas característico conocido como la región de transición vítrea-hulosa. En este punto, se define la temperatura de transición vítrea, T_g , como la temperatura en la cual la porción amorfa del polímero se suaviza. Comportamiento que es causado por el movimiento molecular.

Para los polímeros amorfos, la temperatura de transición vítrea constituye la más importante características para la evaluación de las propiedades mecánicas. De hecho, cuando se sintetiza un nuevo polímero, la temperatura de transición vítrea está entre las primeras propiedades que deben evaluarse.

En este sentido, los materiales viscoelásticos presentan simultáneamente una combinación de comportamiento viscoso y elástico. Mientras todas las sustancias son viscoelásticas en algún punto, este comportamiento es especialmente prominente en los polímeros.

Como ya se mencionó, la transición que separa el estado vítreo del estado viscoso es conocida como la transición vítrea-hulosa. En la figura 1-1, se muestran las cinco regiones del comportamiento viscoelástico ideal.

1. *Región vítrea (1)*: En esta región el polímero es vítreo y frecuentemente quebradizo. Ejemplos típicos incluyen al poliestireno y al poli(metil metacrilato). Por debajo de la temperatura de transición vítrea, los módulos de Young para polímeros vítreos son constantes, con valores alrededor de 3×10^9 Pa. En el estado vítreo, los movimientos moleculares son restringidos a vibraciones y rotaciones cortas.

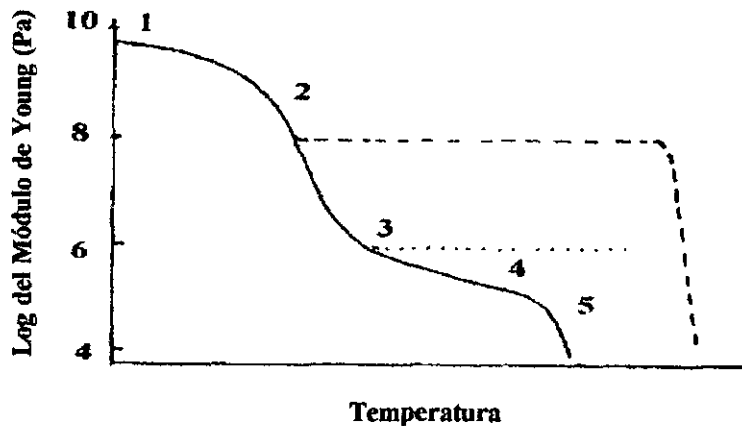


Fig. 1-1. Cinco regiones del comportamiento viscoelástico de un polímero amorfo. También se ilustran los efectos de cristalinidad (línea rayada) y de entrecruzamiento (línea punteada).

2. *Región de transición vítrea (2)*: En la cual los módulos de Young, caen a un factor de 1000 en el intervalo de temperatura entre 20 y 30°C. El comportamiento de los polímeros en esta región es correoso. La temperatura de transición vítrea T_g , se toma como la razón de cambio máxima en el módulo de Young (región de codo, donde $E = 10^{10}$ dinas/cm²). Con frecuencia la T_g , se define como la temperatura donde el coeficiente de expansión térmica sufre una discontinuidad.

La región de transición vítrea puede ser interpretada como el inicio de una amplia distribución de movimientos moleculares coordinados. Así, por debajo de la T_g , sólo de 1 a 4 cadenas de átomos se involucran en los movimientos. Mientras que en la región de

transición vítrea, de 10 a 50 cadenas de átomos alcanzan suficiente energía térmica para moverse en una manera coordinada.

3. *Región plana de hule (3)*: en esta región los módulos casi son constantes, con valores típicos de 2×10^6 Pa. Los polímeros exhiben una elasticidad de hule dentro de un intervalo amplio. Lo cual significa que el elastómero puede ser alargado y volver sustancialmente a su longitud original.

En ésta región, se distinguen dos casos para los polímeros: En el primero, si el polímero es lineal, los módulos caerán muy lentamente. El ancho de la región plana es gobernado por el peso molecular del polímero. Es decir, para los polímeros de alto peso molecular la región plana es muy larga. En el segundo caso, si el polímero es entrecruzado (línea punteada en la figura 1-1) se mejora la elasticidad del hule.

Para polímeros semicristalinos (línea rayada en la figura 1-1), la altura de la región plana es gobernada por el grado de cristalinidad. Las regiones de cristalinidad pueden ser de dos tipos: ya se que comporten como una fase de relleno o bien como regiones con ciertos grados de entrecruzamiento.

La región plana se extiende hasta el punto de fundido del polímero. La temperatura de fundido, T_m , es siempre mayor que la T_g . Se establece que la temperatura de transición vítrea es la mitad o dos terceras partes de la temperatura de fundido, en una escala de temperatura absoluta.

4. *Región de flujo de hule (4)*. Cuando la temperatura aumenta, se pasa de la región plana de hule (para polímeros amorfos lineales) a la región de flujo de hule. En esta región, el polímero presenta dos tipos de propiedades: elasticidad y flujo de hule. Existe una dependencia con el tiempo de exposición experimental. Para tiempos cortos, las uniones moleculares no están disponibles para el relajamiento y el material se comporta como hule. Pero, para tiempos largos, el incremento en el movimiento molecular permite ensamblar cadenas y tener movimiento coordinado (dependiendo del peso molecular). Esta región no ocurre para polímeros entrecruzados.
5. *Región de flujo viscoso (5)*: en esta región, el polímero fluye fácilmente, frecuentemente comportándose como melaza. El incremento de energía asignado a las cadenas, les permite fluir como moléculas individuales.

Para polímeros semicristalinos, los módulos dependen del grado de cristalinidad. Las porciones amorfas van hacia la transición vítrea, pero la porción cristalina permanece dura. Por lo cual se encuentra un módulo del compuesto. A la temperatura de fundido, los módulos caen rápidamente como el correspondiente material amorfo, ahora en la región de flujo líquido.

Los ejemplos de las cinco regiones se muestran en la siguiente tabla.

Región	Polímero	Aplicación
Vítrea	Poli (metil metacrilato)	Plástico
Transición vítrea	Poli (vinil acetato)	Pintura de látex
Hulosa	Poli (butadieno-estireno)	Llantas de auto
Flujo de hule	Chicle	Goma de mascar
Flujo viscoso	Poli (dimetil siloxano)	Lubricante

Conforme a los conceptos anteriores, los polímeros pueden ser parcialmente cristalinos o totalmente amorfos. Simultáneamente, las porciones amorfas pueden localizarse abajo ó arriba de la temperatura de transición vítrea.

Si el polímero es cristalino, es claramente un sólido. Arriba de la temperatura de fundido, se convierte en amorfo. Ya que la temperatura de fundido está siempre arriba de la T_g . Por ejemplo, el polietileno arriba de su T_g (-80°C) es duro y rígido. Se vuelve flexible conforme aumenta la temperatura, hasta que finalmente alcanza su temperatura de fundido a 139°C . En términos generales, si el polímero es lineal se convertirá en un líquido. Mientras que si es entrecruzado, entonces nunca fluirá y nunca se convertirá en líquido. Porque permanece un sólido amorfo suave.

Por ejemplo, arriba de la temperatura de transición vítrea, se encuentran el polietileno (en estado cristalino) y el hule natural (en estado amorfo). Por debajo de la T_g , se encuentran la celulosa (en estado cristalino) y el poli(metil metacrilato) (en estado amorfo). Nombres para la celulosa procesada son el rayón y el celofán. El algodón es casi pura celulosa, mientras que la pulpa de madera para elaborar papel es de 80 a 90% celulosa.

Entrecruzamiento, plastificantes y rellenos.

Al calentarse los polímeros lineales fluyen, situación que permite denominarlos como polímeros *termoplásticos*. Para prevenir el flujo, los polímeros algunas veces son entrecruzados. Los enlaces de entrecruzamiento hacen que las cadenas se unan y formen una red. El producto es llamado un polímero *termofijo*, ya que no fluye con calentamiento.

Los *plastificantes* son pequeñas moléculas añadidas a un polímero. Estas permiten reducir las temperaturas: vítrea, cristalina o bien la de fundido. Los polímeros plastificantes más conocidos son el poli(cloruro de vinilo). Por ejemplo, el olor distintivo de "vinilos" nuevos en las cortinas de baño, son causados por la presencia del plastificante.

Los *rellenos* pueden ser de dos tipos, de refuerzo y de no-refuerzo. Los rellenos de refuerzo más conocidos son el carbón. Utilizados ampliamente en llantas de automóviles. Que permiten mejorar propiedades, como la resistencia a la abrasión. Los rellenos de no-refuerzo, tales como el carbonato de calcio, puede dar color o opacidad.

Tamaño y forma de los polímeros

El problema del tamaño y forma de las moléculas poliméricas es el corazón de la ciencia e ingeniería de los polímeros. Si se conocen la distribución de peso molecular junto con la conformación de las cadenas, muchas propiedades mecánicas y reológicas pueden predecirse. En general, los polímeros presentan varios problemas:

1. Los pesos moleculares son muy altos, desde 25,000 hasta 1,000,000 g/mol o más altos.
2. El peso molecular de moléculas de tamaño ordinario es fijo (por ejemplo, el benceno tiene un peso molecular de 78 g/mol). Muchos pesos moleculares de polímeros, por otro lado, varían fuertemente dependiendo del método de preparación. En suma, muchos polímeros son polidispersos, es decir, las muestras contienen más de una especie.
3. El arreglo espacial de una cadena polimérica es llamada su "conformación". Las conformaciones pueden ser determinadas en soluciones diluidas mediante dispersión-de-luz y en el estado sólido por dispersión de neutrones de ángulo-pequeño. Las conformaciones pueden también ser estimadas teóricamente, de la estructura y el peso molecular del polímero.
4. Las conformaciones de cadenas poliméricas son función de la temperatura, de los solventes, de la estructura, de la cristalización y de la presencia de otros polímeros.

1.1.2 Mezclas poliméricas

A continuación se presenta la termodinámica básica de soluciones poliméricas.

Cuantitativamente, la solubilidad de un componente en otro es gobernada por la ecuación de la energía libre de mezclado.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

donde

ΔG_M = cambio en la energía libre de Gibbs

T = temperatura absoluta

ΔS_M = entropía de la mezcla

Un valor negativo de ΔG_M indica que el proceso de solución ocurrirá espontáneamente. El término $T\Delta S_M$ es siempre positivo ya que hay un incremento en la entropía de la mezcla. De aquí que el signo de ΔG_M dependa de ΔH_M , la entalpía de la mezcla.

Sorpresivamente, el calor de la mezcla es usualmente positivo, opuesto al de la mezcla. Esto es verdadero para moléculas semejantes, ya sean pequeñas o grandes. Algunas excepciones ocurren muy frecuentemente cuando las dos especies en cuestión se atraen una

a otra de alguna forma. Quizá por tener polaridades opuestas, por ejemplo siendo una de ellas un ácido y la otra una base. O bien se atraen a través de puentes de hidrógeno. Sin embargo, calores positivos de mezcla son los más comunes para componentes orgánicos no polares.

Para soluciones regulares, se propone que:

$$\Delta H_M = V_M [(\Delta E_1/V_1)^{1/2} - (\Delta E_2/V_2)^{1/2}]^2 v_1 v_2$$

donde:

- V_M = volumen total de la mezcla
- ΔE = energía de vaporización del gas a presión cero
- V = volumen molar de los componentes
- v = fracción de volumen de los componente

La cantidad $(\Delta E/V)$ representa la energía de vaporización por cm^3 . Este término es a veces llamado la densidad de energía cohesiva. Por convención el componente 1 es el solvente y el componente 2 es el polímero.

La raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva es ampliamente conocida como el parámetro de solubilidad.

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$$

La solución ideal

Como ya se ha comentado, la solubilidad de una polímero en un solvente, se cuantifica sobre las bases de sus respectivos parámetros de solubilidad. Los cuales son gobernados por los calores de mezclado. La entropía de mezclado es totalmente ignorada.

En una solución ideal, las circunstancias son totalmente opuestas, ya que el calor de mezclado es cero, por lo que $\Delta H_M = 0$. Obteniéndose que:

$$\Delta G_M = -T \Delta S_M$$

Por otro lado, la ley de Raoult establece que:

$$p_1 = p_1^0 n_1$$

donde:

- p_1 = presión de vapor parcial
- p_1^0 = fracción mol del componente 1
- n_1 = presión de vapor del componente puro

La energía libre de mezclado es dada por la suma de las energías libres de dilución por molécula, es decir:

$$\Delta G_M = N_1 \Delta G_1 + N_2 \Delta G_2$$

o bien

$$\Delta G_M = kT [N_1 \ln (p_1 / p_1^0) + N_2 \ln (p_2 / p_2^0)]$$

donde:

- N_1 y N_2 = números de moléculas de las especies 1 y 2, respectivamente.

Para moléculas pequeñas, despejando de la ecuación ($p_1 = p_1^0 n_1$) el valor de n_1 , se tiene que:

$$\Delta G_M = kT [N_1 \ln n_1 + N_2 \ln n_2] = -T \Delta S_M$$

entonces

$$\Delta S_M = -k [N_1 \ln n_1 + N_2 \ln n_2]$$

Debido a que la entropía de la mezcla es siempre positiva y el calor de la mezcla es cero, para una solución ideal, el mezclado en todas proporciones siempre ocurre espontáneamente.

Termodinámica estadística de mezclas

De acuerdo a la termodinámica estadística, la entropía de mezclado es determinada contando el número de posibles arreglos en el espacio que las moléculas pueden asumir, denominado Ω . La entropía de mezclado es dada por la relación de Boltzmann:

$$\Delta S_M = k \ln \Omega$$

Para moléculas pequeñas del mismo tamaño, esto es dado por el número total de formas de arreglar N_1 moléculas idénticas del soluto en una red de $N_0 = N_1 + N_2$ celdas. Como se puede observar en la siguiente figura.

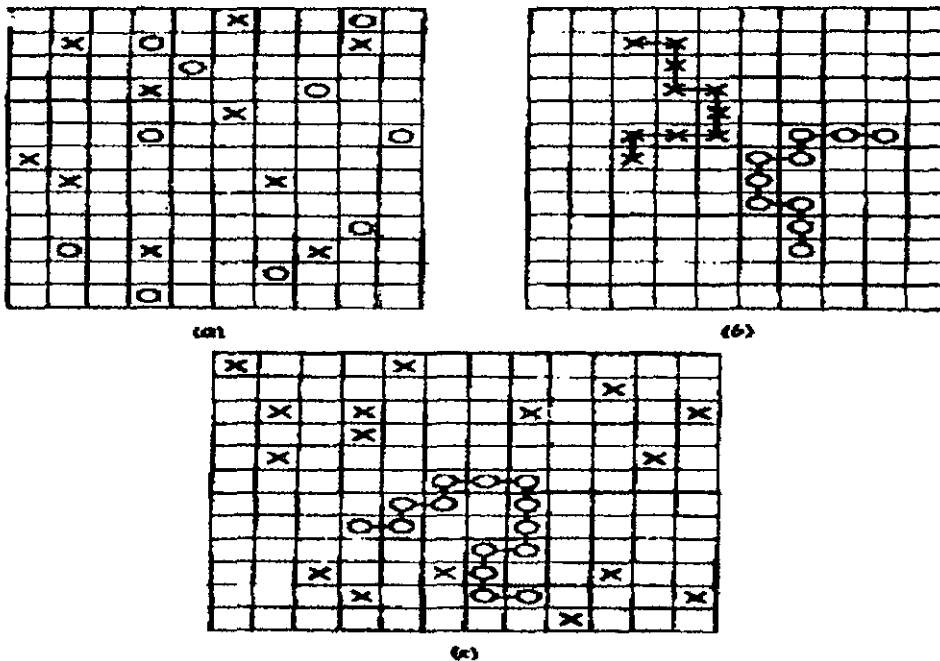


Fig. 1-2. Diferentes conformaciones de dos tipos de moléculas inmersas en una estructura de celdas. (a) Dos tipos de pequeñas moléculas, (b) una mezcla de dos tipos de moléculas poliméricas, (c) un polímero disuelto en un solvente.

La entropía de la mezcla decrece de (a) a (c) a (b), ya que el número de diferentes maneras de arreglar las moléculas en el espacio disminuye.

El número total de tales arreglos es dado por: $\Omega = N_0! / N_1! N_2!$. Haciendo uso de la aproximación de Stirling ($\ln N! = N \ln N - N$), la entropía de la mezcla se convierte en:

$$\Delta S_M = k[(N_1 + N_2) \ln (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2]$$

Cuando el polímero tiene x segmentos de cadena, la entropía de mezclado es:

$$\Delta S_M = -k[N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2]$$

El término ΔS_M es la entropía combinatorial, que considera los posibles arreglos de las moléculas sobre la red. Mas aún, el número de maneras que el sistema puede ser arreglado en el espacio se reduce cuando uno o ambas especies existen como cadenas largas.

Soluciones diluidas

La solución ideal tiene un calor de mezcla cero. Una solución regular se define como una en la cual ΔS_M y ΔH_M tienen valores finitos.

La teoría de Flory-Huggins introduce la cantidad χ_1 para representar el calor de mezclado.

$$\chi_1 = \Delta H_M / kT N_1 v_2$$

Esta ecuación combinada con $\Delta S_M = -k[N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2]$ permite obtener la energía libre de mezclado en términos de la termodinámica estadística.

$$\Delta G_M = kT[N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2 + \chi_1 N_1 v_2]$$

La convención asumida, es que una ΔG_M positiva permite una separación de fases, y un valor negativo permite una solución molecular. Además se asume un sistema incompresible, lo cual significa que el volumen libre en el sistema es constante.

Soluciones concentradas y comportamiento de la separación de fases

El entendimiento de soluciones polímero-solvente y polímero-polímero ha permitido el desarrollo de nuevas concepciones teóricas, particularmente en la termodinámica. Que permiten predecir las relaciones de fase que involucran polímeros.

De acuerdo a los principios termodinámicos, la condición para el equilibrio entre dos fases requiere que la energía libre molar parcial de cada componente sea igual en cada fase.

Si las especies moleculares existen en un intervalo amplio, entonces las especies de peso molecular bajo tenderán a permanecer en la solución a cierta temperatura. En realidad, siempre existe una porción de pesos moleculares entre las fases más concentradas y las más diluidas.

Separación de fase en una mezcla polímero-polímero

Cuando dos polímeros son mezclados, el resultado más frecuente es una sistema que exhibe casi la total separación de fases. Cualitativamente, esto puede ser explicado en términos de la entropía combinatorial de mezclado de dos tipos de cadenas poliméricas, como se ilustra en la figura.

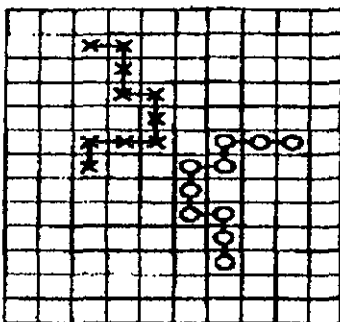


Fig. 1-3. Esquema de una mezcla de dos tipos de moléculas poliméricas.

En este caso, ningún tipo de cadena puede intercambiar sus segmentos, debido al enlace covalente. Antes de la década de los años 70's, la literatura sobre las mezclas poliméricas fue dominada por la idea de la *miscibilidad* polímero-polímero.

En términos generales, cuando dos polímeros se disuelven mutuamente, se encuentra una fase separada a muy alta temperatura. Conocida como la temperatura de solución crítica inferior (LCST). Esto puede observar en la siguiente figura.

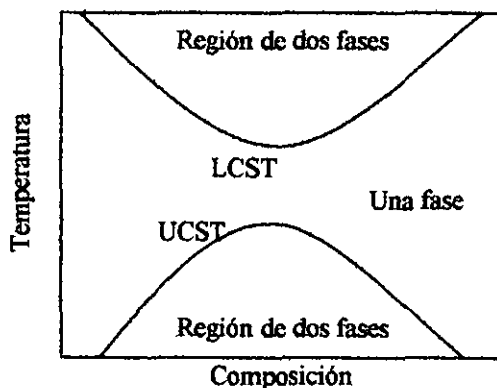


Figura 1-4. Diagrama de fase para una mezcla polimérica.

La temperatura de solución crítica superior (UCST) es el ápice de la curva inferior, y la temperatura de solución crítica menor (LCST) es el ápice de la curva superior. Debido a

la baja entropía de mezclado, las mezclas poliméricas de alto peso molecular exhiben una LCST. Si las cadenas son cortas, se puede observar una UCST.

La teoría de Flory-Huggins no permite el cambio de volumen e ignora la ecuación de estado para las propiedades de los componentes puros. Tampoco considera las enormes diferencias de tamaños entre el polímero y el solvente.

En respuesta a esto, en el campo de la teoría de mezclas poliméricas se han desarrollado dos nuevas teorías. En las cuales se señalan que la temperatura LCST es característica de mezclado exotérmico y entropía negativa. Esto último es causado por la densificación de los polímeros en la mezcla.

Las bases para la separación de fases en mezclas poliméricas es muy importante. En la teoría de Flory-Huggins para mezclas de polímeros incomprensibles, la entropía de mezclado es dominada por el calor de mezclado. Se llega a la conclusión de que el calor de mezclado debe ser cero o negativo para inducir *miscibilidad*. Ahora si el sistema es compresible, lo contrario puede ser verdadero.

En resumidas cuentas, cuando dos polímeros comprensibles son mezclados juntos a muy alta temperatura, los calores negativos de mezclado causan un cambio de volumen negativo. A muy alta temperatura, el cambio de entropía no favorable asociado con la densificación de la mezcla se convierte prohibitivo, es decir, $T\Delta S > \Delta H$, y mezcla exhibe fases separadas.

En casi todos los sistemas polímero-polímero tanto ΔH como $T\Delta S$ son relativamente cantidades pequeñas. Por lo que pequeños cambios ya sea en la entalpía o en la entropía alteran el diagrama de fase significativamente.

Conforme a las etapas por las que ha pasado la ciencia de los polímeros, el concepto de *compatibilidad* han sido interpretado de diversas maneras. Se han presentado tres concepciones diferentes: 1) en un principio, cuando se tenían mezclas polímero-polímero, se atribuyó el concepto al hecho de tener un material resultante de una sola fase, es decir que a nivel microscópico fuese homogéneo [1], 2) Posteriormente se adjudicó al hecho de tener una buena adhesión entre los componentes, y finalmente 3) se utilizó para indicar el grado de estabilidad del material, fundamentándose en la observación de la separación de fases.

Sin embargo, con los avances en la termodinámica de mezclas, es posible englobar las tres interpretaciones en definiciones más adecuadas. Basándose en la primera interpretación, en una mezcla polímero-polímero, el término *miscibilidad* ha sustituido al término antiguo que designaba *compatibilidad*. Esto indica que el mezclado se verifica a nivel molecular, obteniéndose un material de una sola fase homogénea. En términos antiguos se dice que el sistema tiene una *compatibilidad* al 100%.

Conforme a la segunda interpretación en la cual se señala el grado de adhesión, es posible encontrar mezclas en donde los componentes no están dispersos a nivel molecular,

sino que se segregan al azar, formando estructuras a nivel mesoscópico. Para estos casos se dice que la mezcla tiene un grado de *compatibilidad parcial*.

Finalmente, conforme a la última interpretación es posible tener una separación de fases completa, es decir, *no existe compatibilidad* alguna.

En resumen, los conceptos de compatibilidad y miscibilidad pueden observarse en la siguiente tabla:

<i>Compatibilidad</i>	<i>Mezcla</i>	<i>Nivel</i>
100 %	miscible	microscópico
parcial	fases segregadas	mesoscópico
nula	fases separadas	macroscópico

Con base en los postulados anteriores es posible definir *compatibilidad* en una mezcla polímero-polímero como: el grado de afinidad que tienen los componentes de una mezcla, la cual se manifiesta al tener un sistema metaestable, sin separación de fases.

Por otra parte, como se vio anteriormente, el grado de compatibilidad en mezclas polímero-polímero también depende de la termodinámica del sistema. Uno de los criterios convencionales de estabilidad termodinámica, es considerar que la energía libre de mezclado sea $\Delta G_m < 0$, pero no es suficiente para decidir si la mezcla será estable o no.

En términos generales, se debe calcular la energía libre de mezclado (ΔG_m) para un intervalo amplio de composiciones. Estableciendo los valores de temperatura y presión a los cuales se forman arreglos moleculares estables o metaestables.

1.1.3 Procesos de manufactura

En las últimas tres décadas, se han empleado muy diversos métodos para producir materiales poliméricos. Dos de los métodos para mezclar dos polímeros son: el *mezclado mecánico* y la *copolimerización por injerto*.

a. *Mezclado mecánico*

El mezclado mecánico consiste en mezclar dos o más plásticos o bien plásticos con elastómeros, ambos procesos son llevados a cabo en extrusoras. En el segundo caso el componente predominante es el plástico (llamada matriz plástica) y el elastómero se encuentra disperso en ella.

La *extrusión* es un proceso en el cual se aplica calor a un polímero finamente dividido, que ha sido depositado en una tolva (sección de alimentación). El material fundido homogéneo es impulsado por un tornillo en rotación continua, a lo largo de regiones de alta

temperatura y presión. Finalmente es forzado a través de una forma predeterminada, la cual tendrá al finalizar el ciclo. Una amplia variedad de formas pueden ser hechas por extrusión, incluyendo barras, tubos, mangueras, así como láminas de muy poco grosor.

En el proceso de extrusión, la acción de corte del mezclado reactivo genera radicales libres (a través de las reacciones de degradación del polímero). Que reaccionan posteriormente para formar un número pequeño de injertos químicos entre los dos componentes. La cantidad e importancia de tales materiales injertados depende del modo de mezclado.

Este tipo de procedimientos ha incrementado el uso de extrusoras simples, de doble-tornillo o de múltiple-tornillo, que actúan como mezcladores o como reactores de flujo continuo. Para el caso de doble-tornillo, el giro de cada tornillo es de lado a lado pero en direcciones opuestas, lo cual genera más presión al fundido. Factor que es controlado mediante un punto de desahogo, que puede abrirse y permitir vacío. Pudiéndose extraer sustancias volátiles del polímero fundido.

La orientación molecular depende de la temperatura y la razón de flujo del fundido. En algunos polímeros cristalizados de soluciones concentradas, se forman unidades estructurales llamadas *esferulitas*, compuestas de un núcleo central con un arreglo de lamelas (placas).

Para el *moldeado por inyección*, el polímero es precalentado en una cámara cilíndrica a la temperatura a la cual fluirá. Después es forzado mediante un tornillo a un molde cerrado, mediante presión hidráulica. Típicamente se manejan valores de varias toneladas y ciclos de inyección de 10 a 30 segundos.

El moldeado depende de las propiedades reológicas del material, ya sea que tenga la habilidad para fluir a elevadas temperaturas por periodos largos (termoplástico), o bien esté sujeto a reacciones de entrecruzamiento a ciertas temperaturas de flujo (termofijo).

También es importante, el manejo de las dos temperaturas involucradas en el proceso: la del material fundido y la del molde de vaciado. En general, con el manejo adecuado de ambas temperaturas es posible controlar el grado de orientación molecular y con esto el mejoramiento en propiedades fisicoquímicas. Resultados muestran que con moldes a temperaturas bajas se producen materiales con una o varias capas, así como zonas de corte [2].

Un factor también determinante es la forma del molde. En algunos casos el flujo toma la forma curvada de la pared del molde, es decir las moléculas se orientan paralelas a la pared [3].

b. Copolimerización por injerto

La copolimerización por injerto, es otro método para mejorar el comportamiento mecánico de materiales. Se encuentra subdividida en copolimerización en bloques e interpenetración de redes poliméricas.

En la *copolimerización en bloques* los componentes individuales están unidos en sus extremos. En este proceso es posible incrementar significativamente el grado de miscibilidad de los componentes mediante el manejo adecuado de los enlaces covalentes.

La *interpenetración de redes* poliméricas se puede realizar hinchando una red de polímero reticulado utilizando monómeros adecuados. Se añade también un activador y un agente de entrecruzamiento. Es decir, el material producido es una red polimérica interpenetrada por una red entrecruzada. El entrecruzamiento fuerza al sistema a tener uniones covalentes entre los componentes. Mediante la interpenetración, por lo regular es posible obtener un mejoramiento en la resistencia al impacto y en la dureza, aún cuando no se tenga una cantidad significativa de injertos.

A diferencia del mezclado mecánico, el empleo de estas técnicas de polimerización conducen a configuraciones y materiales más elaborados. La mayoría de las veces con una mejor miscibilidad.

1.1.4 Caracterización de propiedades

1.1.4.1 Microscopía

1. *Microscopía de Luz Polarizada (PLM)*, con la cual es posible encontrar el tamaño y la distribución de esferulitas, así como las características de la orientación local [4]. Por ejemplo en Polibutileno Tereftalato (PBT) moldeado por inyección se observan esferulitas poligonales en la región interna del material y algunas en la superficie. Parámetros que indican poca orientación del material [5].

2. *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*, que auxiliada de las técnicas de microtomía o de fractografía, permite observar detalles de superficies. Es posible medir el tamaño, forma, número, distribución de las fases dispersas, etc. En particular, para materiales que utilizan fractografía es posible obtener información adicional de las estructuras multicomponentes de las fases dispersas.

El Microscopio Electrónico de Barrido, permite la observación y caracterización de superficies de materiales orgánicos e inorgánicos heterogéneos a escala local. El área del material a ser examinada es irradiada con un haz de electrones finamente afocado, el cual barre un sector de la superficie. Del efecto sobre la superficie es posible observar electrones secundarios, retrodispersados y de Auger, rayos X característicos y fotones de varias

energías. Con estas señales se pueden examinar muchas características, como: composición, topografía de la superficie, cristalografía, etc.

Las señales de mayor interés son los electrones secundarios y los retrodispersados, dado su variación conforme el rayo de electrones barre la topografía de la superficie. La emisión de electrones secundarios, es confinada a un volumen cercano al área de impacto del rayo, permitiendo que las imágenes obtenidas tengan alta resolución. Con valores entre 2.5 y 5 nm.

Una de las características más importantes en microscopía electrónica de barrido, es la apariencia tridimensional que presentan las fotomicrografías de las muestras. Características debidas a la gran profundidad de campo del aparato. Por ejemplo, para estudiar el contraste de relieves con zonas claras y oscuras, es recomendable hacer el análisis mediante electrones secundarios.

Cuando las imágenes producidas exhiben topografías superficiales complejas. La única forma alterna de obtener información detallada, es a través de la cuidadosa reconstrucción de la estructura tridimensional. Es decir, mediante el estudio de una serie de secciones planas observadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

3. *Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)* que con la ayuda de la técnica de microtomía, permite observar las características de las fases involucradas (tamaño, forma, etc.). A diferencia de la microscopía de barrido, en ésta técnica el haz de electrones atraviesa la muestra. La cual debe tener un espesor de pocas micras.

Cuando las imágenes obtenidas no exhiben suficiente contraste, se requiere la utilización de métodos adicionales como: *teñido químico* o *grabado químico* [6].

4. *Contraste de Interferencia Diferencial (DIC)* y 5. *Sistema de Contraste en Modulación (MCS)* permiten la relación entre la morfología y la estructura química. Con éstas técnicas se estudian superficies rugosas y profundas. Permiten observar mejor el contraste en las imágenes.

Por ejemplo: A) en la superficie de una película de Polietileno de baja densidad, se observan por lo general varios niveles estructurales. Los más visibles son debidos por lo general a las imperfecciones de secado llevadas a cabo en el proceso de extrusión. B) en películas de poliéster+aditivo, la estructura de la superficie presenta una textura con varias capas.

Las técnicas DIC y MCS muchas veces se complementan con SEM, ya que sus intervalos de resolución se traslapan. Por ejemplo, para examinar una superficie rugosa o superficies fracturadas se puede utilizar SEM. Pero si después de la fractura la superficie es muy suave, son recomendadas las técnicas DIC y MCS.

En la práctica, la morfología de muchos materiales poliméricos se realiza por secciones. Es decir, se aplica cuando los polímeros presentan regiones gruesas o delgadas (marcas de corte).

6. *Microscopía de Contraste de Fase*. Utilizada cuando la morfología de las fases en los materiales varía localmente. Se hace necesaria, para materiales procesados mediante la adición o encapsulamiento de elementos químicamente homogéneos. De tal forma que conserven su morfología durante la aplicación de cortes muy delgados.

Por ejemplo: A) cuando se añaden partículas de Poli(cloruro de vinilo) a una resina epóxica, es posible observar las dos fases perfectamente: la matriz epóxica y las partículas de PVC. B) en la mezcla de Nylon 6,6+Polipropileno, es importante estudiar las fases localmente. Observando las posibles inversiones de fase, adjudicadas por lo general a los cambios en los índices de refracción.

Una desventaja de ésta técnica es la producción del efecto "halo", que se origina por una porción de luz difractada. Sin embargo, una ventaja que tiene es que no se utiliza luz polarizada. Por ejemplo, para materiales con estructura cristalina los cambios en los índices de refracción son muy pequeños y se hace necesario el uso de luz polarizada.

Morfología de polímeros moldeados

En general la morfología de los polímeros moldeados, depende en primer lugar del estado condensado, además de la composición química de los componentes y del proceso de manufactura.

En los procesos de manufactura, mediante el manejo adecuado de las temperatura de fundido, envasado y enfriamiento, es posible generar diferentes tipos de estructuras. Con el moldeado por extrusión, es posible lograr estructuras con superficies birefringentes altamente orientadas y con la presencia de esferulitas. Que pueden en un momento dado generar una o más capas. Es posible controlar el crecimiento cristalino, la mayoría de las veces, mediante el manejo adecuado de la temperatura de fundido.

Mediante la extrusión, también es posible lograr una morfología que conste de una o más capas, algunas veces con zonas intermedias (de transcristalinidad) [2,7]. Existen polímeros con capas de nula orientación y baja cristalinidad [PBT, Nylon [8]].

Por lo general, cuando se utiliza el moldeo por inyección las cadenas moleculares se orientan paralelamente a la dirección de flujo en la cavidad. En el material ya solidificado es posible observar la presencia de líneas de flujo y algunas esferulitas orientadas al azar, por ejemplo en el poli(benzobistiazol).

En polímeros moldeados por inyección, es posible observar diferentes estructuras. Por ejemplo en los termoplásticos cristalinos, por lo regular se observa una morfología con estructura de multicapas (PE[9], PP[10,11]), o bien vacíos altamente orientados en la

superficie y muy poco orientados dentro de varias capas intermedias (POM [12-14]). En otros casos, al incrementar la temperatura de inyección se reduce el espesor de las capas superficiales más externas. Además se incrementa la región axial, características que provocan una reducción en la resistencia mecánica (poliacetales [8, 15]).

En general los polímeros moldeados por inyección presentan menor grado de anisotropía que los moldeados por extrusión. Característica que provoca aumento en los valores de propiedades mecánicas. Por ejemplo, en el módulo de Young y en el impacto Izod.

1.1.4.2 Espectroscopía infrarroja y Raman

Una de las herramientas con la cual se puede encontrar la composición química de una muestra polimérica y por ende de su estructura molecular es la espectroscopía. Dentro de las espectroscopías vibracionales se encuentran: la infrarroja (IR) y la Raman, cuyos espectros proporcionan información sobre la composición y, en muchos casos, sobre la estructura de la cadena, grado de ramificación, estereoregularidad, cristalinidad y el tipo de grupos finales presentes [16].

El espectro de absorción infrarrojo surge, cuando de la radiación que atraviesa un material, son absorbidas ciertas frecuencias, que corresponden a la diferencia entre estados cuánticos vibracionales, de acuerdo a la relación $\Delta E = h\nu$.

La energía es absorbida, cuando en una molécula se da una transición del estado base ν_0 a un estado energético mayor ν_1 , es decir cuando un dipolo en el polímero vibra naturalmente a la misma frecuencia de la radiación incidente. Las frecuencias infrarrojas en el intervalo de longitud de onda de 1 a 50 μm (10^4 - 200 cm^{-1}) están asociadas con los espectros de: vibración y vibración-rotación moleculares.

En términos generales, si la dirección del cambio periódico del momento dipolar eléctrico es paralela a la componente del vector eléctrico de la radiación infrarroja, la absorción ocurre. De otra manera esto no sucede. En polímeros en masa orientados, el cambio del momento dipolar puede ser confinado a una dirección específica.

El uso de la radiación infrarroja polarizada permite la absorción, que es función de la orientación del plano de polarización. Este fenómeno es llamado *dicroísmo* y es usualmente medido como la razón de densidades ópticas, de una banda de absorción tomada con radiación polarizada paralela y perpendicular, respectivamente, en una dirección específica en la muestra.

En polímeros, el espectro de absorción infrarrojo es frecuentemente simple, si se considera el gran número de átomos involucrados. La simplicidad resulta por dos motivos: 1) muchas de las vibraciones normales tienen casi la misma frecuencia y por lo tanto

aparecen en el espectro como una sola banda de absorción y 2) por las estrictas reglas de selección que limitan muchas de las vibraciones que causan absorción.

La espectroscopía infrarroja ha permitido estudiar conformaciones de polímeros, como los copolímeros, en donde los espectros son muy complejos y su interpretación lleva a definir absorción aditiva, es decir, cada polímero contribuye con sus grupos.

El patrón de vibraciones es único para una molécula dada y la intensidad de absorción está relacionada a la cantidad de energía que se necesita para cada uno de los componentes, o bien para grupos de átomos (hidroxil, metil, fenil, carbonil, etc.). Algunos modos vibracionales corresponden a movimientos localizados de grupos de átomos pequeños, obteniéndose bandas de absorción a frecuencias características.

El estudio de polímeros por espectroscopía FT-infrarroja, ha sido llevado a cabo por diversos grupos de investigación [17]. Se han podido estudiar: absorción sobre superficies, modificación química, formación de productos de oxidación, procesos de irradiación, fracturas, entre muchos otros [18]. Por ejemplo, cuando un polímero vítreo va hacia la fractura quebradiza, el número de radicales detectados es muy pequeño. Por lo cual se requiere de una adecuada diferenciación entre la señal y el ruido, que puede lograrse usando espectroscopía FT-infrarroja.

A diferencia de la espectroscopía infrarroja, cuando existen grupos con alta polarizabilidad se requiere de espectroscopía Raman. Por lo general, las bandas Raman contienen corrimientos de frecuencia asociados con cada molécula estudiada, respecto de las bandas de infrarrojo. En espectroscopía infrarroja, la muestra es expuesta a radiación policromática, de la cual se absorben frecuencias específicas, pero en espectroscopía Raman, la muestra se expone a radiación monocromática.

La dispersión Raman, se da cuando luz monocromática de frecuencia ν_0 que incide sobre una muestra es dispersada (aproximadamente el 0.1%). Al igual que en la espectroscopía infrarroja ocurre un cambio de energía cuantizado. La radiación dispersada involucra la emisión de radiación de la misma frecuencia ν_0 que la incidente (Rayleigh: dispersión elástica); o bien de frecuencias diferentes como $(\nu_0 - \nu_1)$ ó $(\nu_0 + \nu_1)$ (debidas a dispersiones inelásticas).

Las líneas de frecuencia menor que la incidente $(\nu_0 - \nu_1)$ son conocidas como *líneas Stokes*, mientras que las de frecuencia mayor $(\nu_0 + \nu_1)$ se denominan *líneas anti-Stokes*.

Es decir, si la excitación es seguida por una relajación al estado vibracional ν_1 , entonces la radiación dispersada resulta ser menos energética (Stokes). Alternativamente, si la transición desde ν_1 a otro estado virtual, es seguida por una relajación al estado base ν_0 , la radiación dispersada es más energética que la radiación incidente (anti-Stokes). Este caso es menos probable que el de Stokes, ya que es propio de un gran número de moléculas en el estado base. De hecho, las líneas Stokes son las que generalmente miden los aparatos.

La espectroscopía Raman proporciona medios para estudiar cambios en la energía: rotacional, vibracional, o bien rotacional-vibracional, para el estado base de moléculas simples o complejas.

Resumiendo, si durante la vibración inducida por la radiación se presenta un cambio en el momento dipolar, la vibración será activa en infrarrojo; y si el cambio se da en la polarizabilidad, será activa en Raman. Las técnicas son por tanto complementarias para la determinación de la estructura molecular [19].

El análisis de los espectros infrarrojo y Raman muestran, que muchas vibraciones son detectables en ambas espectroscopías. En general, el espectro infrarrojo presenta bandas de absorción intensas para los grupos funcionales polares, como carbonilo e hidroxilo; mientras que el Raman las tiene para los grupos funcionales no polares, como dobles enlaces carbono-carbono y ligaduras disulfuro [20].

Por otro lado, las vibraciones que típicamente pueden detectarse mediante espectroscopía FT-Raman son: 1) las originadas por cambios en la longitud de un enlace [vibraciones de alargamiento (ν)], por ejemplo $\nu(\text{C-H})$ significa que la distancia entre los núcleos C y H está cambiando constantemente. 2) las originadas por la variación del ángulo que hacen dos enlaces adyacentes [vibraciones de deformación angular (δ)], por ejemplo $\delta(\text{HCH})$ significa que los enlaces HC y CH (con el átomo de carbono en común) cambian constantemente el ángulo que forman.

Los espectrómetros convencionales utilizan un prisma dispersivo o enrejado, mientras que la técnica por Transformada de Fourier (FT) utiliza un espejo móvil en el interferómetro, con el fin de producir una transformación óptica de la señal infrarroja. Así, una vez que se produce un interferograma, el análisis de Fourier permite determinar la relación intensidad-frecuencia.

Normalmente la radiación incidente proviene de una fuente de luz monocromática intensa en la región del visible, lo que ha disminuido dificultades experimentales [21,22]. Se disponen actualmente de láseres de gas, como el de helio-neón con luz de color rojo que emite a 6328 Å; el de argón con luz azul (4480 Å) o verde (5145 Å); o bien el de kriptón con luz amarilla (5681 Å) o roja (6471 Å) [20].

Separación de espectros en sistemas heterofase.

En el caso de sistemas heterofase es posible hacer la separación del espectro compuesto. Por ejemplo, en un polímero semicristalino para la fase cristalina se encuentra por lo regular una configuración rotacional particular y para la fase amorfa una distribución al azar de isómeros rotacionales a lo largo de la cadena principal del polímero [23].

El procedimiento consiste en hacer la separación de la absorbancia total (A_t) a una frecuencia dada (ν) del espectro.

$$A_t(\nu) = A_c(\nu) + A_a(\nu) + A_i(\nu)$$

donde $A_c(\nu)$, $A_a(\nu)$ y $A_i(\nu)$ son las contribuciones de las componentes cristalina, amorfa y de fase independiente.

Para la muestra de más alta cristalinidad se tiene

$$A_t^1(\nu) = A_c^1(\nu) + A_a^1(\nu) + A_i^1(\nu)$$

y para la de menor

$$A_t^2(\nu) = A_c^2(\nu) + A_a^2(\nu) + A_i^2(\nu)$$

Por ejemplo, al restar [$A_t^1(\nu) - KA_t^2(\nu)$] se obtiene, entre otros, la componente cristalina del espectro. El parámetro K es escogido de tal forma que [$A_a^1(\nu) - KA_a^2(\nu) = 0$]. Esta técnica ha sido aplicada al poliestireno isotáctico [24].

En la caracterización de éstos sistemas, es posible que se presenten algunas de las situaciones, que a continuación se citan.

1. Si la diferencia de frecuencia entre las fases es pequeña, las bandas cristalinas aparecerán encimadas sobre las bandas amorfas o muy próximas a ellas. Bajo ésta situación es recomendable analizar la región en cuestión, utilizando la mínima resolución del espectrómetro.
2. Cuando se llega a presentar un corrimiento en el espectro cristalino o bien un desdoblamiento de ciertas bandas, se dice que existen defectos estructurales en los dominios cristalinos. Se recomienda tomar varias lecturas de los espectros.
3. Muchas veces no es fácil eliminar la componente amorfa del espectro sin causar una distorsión en el mismo. Problema que es debido a la secuencia regular de fases amorfas.
4. En algunos espectros es posible encontrar saturación de bandas, por lo cual se dificulta la determinación de diferentes tipos de isómeros geométricos. Se requiere hacer la medición y caracterización del espectro varias veces.

1.1.4.3 Análisis térmico mediante DSC y TGA

El análisis térmico moderno tiene su origen en el trabajo de Le Chatelier. Su aplicación al estudio de polímeros comienza a darse en la década de los 70's.

El concepto *análisis térmico* se aplica a las técnicas que monitorean los cambios físicos que sufren los materiales ante el efecto de la temperatura. Dichas técnicas no sólo

contemplan los análisis clásicos: calorimetría o térmico-diferencial. Sino también los análisis termogravimétrico, termomecánico y termoeléctrico.

En general se estudia la respuesta de los materiales cuando es llevado a cabo algún proceso que involucra temperatura. Por ejemplo, se pueden estudiar fenómenos como la polimerización, la degradación, las transiciones de fase y en general, procesos en donde existen reacciones químicas.

Existe una variedad de técnicas térmicas aplicadas a materiales poliméricos [25]. Estas incluyen: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA), Análisis Termomecánico (TMA) y Análisis Mecánico Dinámico (DMA) [26].

Las mediciones de calor específico y entalpías de transición, que anteriormente se hacían con un costoso calorímetro adiabático. Se hacen ahora en un calorímetro diferencial de barrido (DSC). El DSC es menos exacto que un buen calorímetro adiabático (1 a 2% vs 0.1%). Pero presenta diversas ventajas como: una exactitud adecuada para más usos, cambios en velocidad moderados, bajo costo y primordialmente el uso de muestras muy pequeñas.

En el DSC, una pequeña muestra y un material de referencia son calentados (por separado) a una razón de temperatura constante. El consumo o el flujo de calor es medido (por un circuito) como función de la temperatura o el tiempo, generando un programa temperatura-tiempo. Al mismo tiempo, un circuito de *diferencia de temperatura*, compara la diferencia entre el calor requerido tanto para la muestra, como para la de referencia. Cuando la muestra va hacia una transición térmica, la potencia de los dos calentadores es ajustada para mantener sus temperaturas. Finalmente, una señal proporcional a la diferencia de potencia es graficada.

El termograma DSC es una gráfica del *flujo de calor diferencial* contra la *temperatura o el tiempo*. Se pueden obtener una gran cantidad de información del termograma, como: calor de fusión, de cristalización o de polimerización; temperaturas de fusión, de transición vítrea, etc. [27,28]. La integración de los picos en el termograma dan el cambio de entalpía del material.

En general, se pueden utilizar tanto la temperatura de fusión como el calor de fusión, para vislumbrar los estados cristalinos, viscoelásticos o amorfos de los polímeros. Por lo general, cuando se presenta un calentamiento muy rápido, se presentan múltiples endotermas de fusión.

Durante la experimentación, es muy importante que la temperatura de fusión haya sido extrapolada a velocidad de calentamiento cero, y el calor de fusión a velocidad de calentamiento infinita, ya puede ocurrir alguna modificación durante el calentamiento.

Debido a las múltiples transiciones térmicas en mezclas poliméricas, frecuentemente se requieren de técnicas complementarias para identificar las fases. Como microscopía electrónica y difracción de rayos-X. Por ejemplo, en copolímeros es posible determinar cada uno de los componentes, así como la temperatura de transición vítrea (indicador del grado de separación de fase), combinado la lectura de un DSC con microscopía electrónica de transmisión [29].

Por ejemplo, el termograma del polietilentereftalato amorfo (figura 1-5), muestra que la curva es lineal para temperaturas entre -20 y 60°C . Después se presenta la transición vítrea de 60 a 80°C . Con la inmovilidad de cadenas moleculares arriba de ésta transición, la cristalización toma lugar, mostrado por la caída en la curva. Para temperaturas entre 220 y 270°C los cristales se derriten, es decir el calor específico aumenta [30].

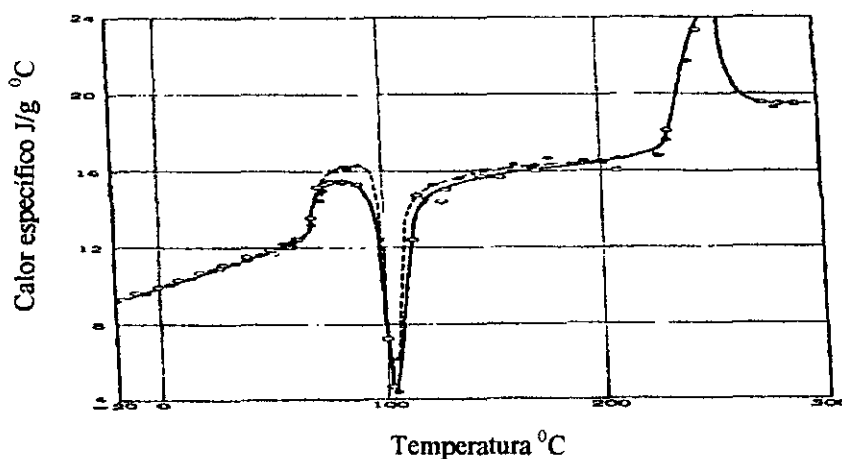


Fig. 1-5. Curva de calor específico vs Temperatura de PET amorfo

La mayoría de las veces es muy útil combinar los datos obtenidos por DSC, para el intervalo de temperaturas de la fase de cristalización, con microscopía SEM. Estableciendo así, los cambios morfológicos conforme aumenta la temperatura [31]. Por ejemplo, en mezclas de polipropileno+hule, con la ayuda de microscopía TEM es posible deducir que la intensidad de cada una de las dos exotermas de cristalización corresponde a los dominios de polipropileno [32].

El *Análisis Termogravimétrico (TGA)* opera por un principio de balance sensitivo. Es una técnica que mide la pérdida de peso de la muestra experimental (respecto del peso de la muestra tomada como referencia), conforme varía la temperatura.

Mediante un estudio termogravimétrico (TGA) es posible obtener información sobre: la temperatura de degradación (muy importante para el acabado de polímeros), la determinación de volátiles, aditivos y solventes, así como de la cinética de reacción de cada componente polimérico [30].

La figura 1-6, muestra curvas TGA características para algunos polímeros.

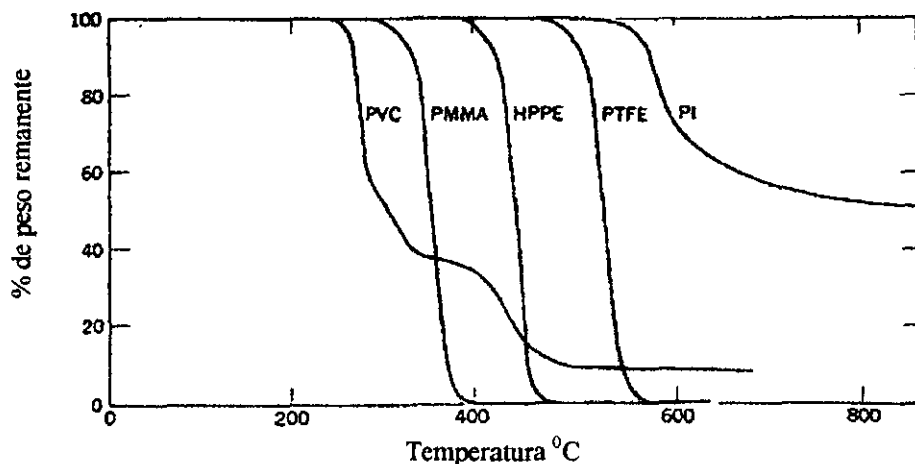


Figura 1-6. Estabilidad térmica relativa de polímeros

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica similar al Análisis Térmico Diferencial (DTA), por el tipo de información que maneja.

En el DTA tanto la muestra experimental como la de referencia son calentadas, siendo monitoreadas por dos termocoples. Los cuales producen voltajes idénticos siempre y cuando no existan cambios térmicos. Cuando el cambio en el voltaje es positivo existe una reacción *exotérmica*, mientras que un cambio negativo muestra una reacción *endotérmica*. Una termograma típico de DTA, contiene en un eje la diferencia de temperatura entre la muestra experimental y la de referencia; y en otro eje la temperatura a la cual se calienta la muestra experimental.

La diferencia de temperatura es finita sólo cuando el calor es desprendido (exotérmico) o absorbido (endotérmica) por la muestra experimental. Debido a que la diferencia de temperatura es directamente proporcional a la capacidad calorífica, las curvas se asemejan a curvas de calor específico. Pero son invertidas, ya que por convicción, el desprendimiento de calor es registrado como un pico hacia arriba y la absorción de calor como un pico hacia abajo.

Algunos termogramas de DTA, grafican el cambio de voltaje como una función de la temperatura de referencia. Es posible obtener datos sobre: temperaturas de transición vítrea, temperatura de cristalización, calor de fusión, calor específico, cinética de reacción, etc.

Cuando se compara el siguiente termograma de DTA para al polietilentereftalato, con su respectivo DSC (figura 1-7), es posible observar cada uno de los intervalos descritos con anterioridad para el DSC [30].

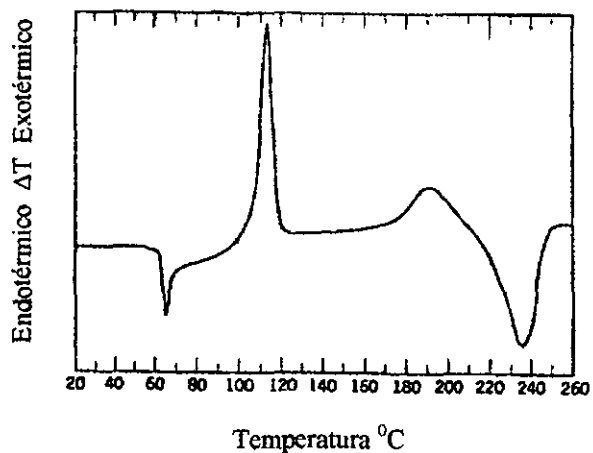


Figura 1-7. DTA diferencial de PET.

CAPITULO II


REVISION DE ESTUDIOS ANTERIORES

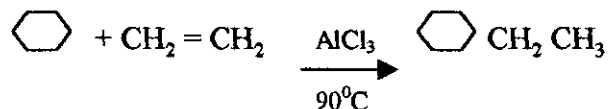
2.1 PROCESAMIENTO, ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO MECANICO-TERMICO: DEL POLIESTIRENO Y LOS HULES SBR

2.1.1 La matriz : el poliestireno

La familia de polímeros estireno incluyen al: a) poliestireno, b) copolímeros de estireno con monómeros de vinilo, c) polímeros derivados de estireno, y d) mezclas de polímero+estireno.

Procesamiento

El monómero estireno:  CH = CH₂ está elaborado con etileno y benceno. En el proceso, el etileno es vertido en benceno líquido (bajo presión), con cloruro de aluminio como catalizador.



Después el etilbenceno es dehidrogenado a estireno, pasando por un catalizador de óxido de hierro (o de magnesio) cerca de los 600°C. Finalmente el estireno es refinado por destilación.

Ocasionalmente es usada la polimerización por solución o emulsión, pero la gran mayoría de los poliestirenos son manufacturados por polimerización en masa o por suspensión.

El proceso de la polimerización en masa de estireno, comienza con la agitación mecánica del estireno y de un iniciador peróxido (prepolimerización). Cuando la mezcla es consistente, es decir cuando en la solución existe cerca de 30% de polímero. Se procede a llevarla a una torre cilíndrica (12.2 m. de largo por 4.6 m. de diámetro), la cual se enfría en la parte superior y se calienta en la parte inferior. Se obtiene esencialmente polímero fundido en la parte inferior. Que es descargado ya sea a través de un hilador o bien introducido a un extrusor, para producir barras de diámetros pequeños.

Estructura y Propiedades

El poliestireno es un polímero con moléculas no polares, que carece de concentraciones localizadas de carga positiva y negativa. Sólo se presentan fuerzas electrostáticas entre cadenas, siendo las fuerzas de Van der Waals las responsables de mantener a la cadena unida.

Por lo general, el poliestireno comercial presenta una configuración atáctica y un estado amorfo. Sin embargo, también es posible obtener poliestireno isotáctico (50 % cristalino), que es más frágil y más difícil de procesar que el atáctico [33]. Es vulnerable a solventes orgánicos y puede romperse cuando es sometido a esfuerzos mecánicos. Sus desventajas en propiedades se dan en el intervalo que va de su temperatura de transición vítrea (80°C) a la temperatura de fundido (240°C).

De acuerdo a la tacticidad, en el poliestireno atáctico los grupos benceno se extienden en direcciones al azar en la cadena. Provocando que las moléculas se encuentren libres o bien entrecruzadas. También es conocido que la regularidad de los grupos laterales permite que la cadena se anude, formándose regiones densas de estados cristalinos. Con esto es posible incrementar la densidad, mejorar su resistencia a los solventes y al calor. Además de mejorar su resistencia a la tensión, que varía entre 34 y 83 MPa.

A pesar de tener diferencias en propiedades, ambos tipos de poliestirenos son muy resistente a sustancias alcalinas, ácidos hálidos y agentes oxidantes. Pueden ser atacados con ácido nítrico o bien con ácido sulfúrico concentrado a 100°C. Además, debido a su estabilidad térmica, el poliestireno puede ser fácilmente procesado. Se degrada a temperatura elevada cuando es sometido a procesos de moldeado por extrusión o por inyección.

Respecto a los copolímeros de estireno en términos de volumen, los más importantes son los hules sintéticos *estireno-butadieno* (significan la mitad de todos los poliestirenos producidos). Tienen una amplia aplicación industrial, por ejemplo: A) los copolímeros de 60% estireno y 40% butadieno (en peso), son ampliamente usados en pinturas látex. B) los copolímeros con un contenido mayor al 40% de butadieno presentan mayor resistencia al calor y al impacto [7].

El proceso de elaboración de copolímeros en bloque consiste en unir bloques poliméricos de distinta composición. Por lo general, el enlace covalente entre los bloques asegura una adecuada unión. Por ejemplo, puede ser que un bloque sea la unión sin interrupción de un monómero sencillo [33].

En el caso de mezclas poliméricas, por ejemplo las de estireno+butadieno. Cuando el estireno es el componente con mayor porcentaje, la dureza de la mezcla es mayor a los valores característicos del estireno. En términos generales, la dureza radica no en la cantidad de estireno utilizada, sino en la forma de butadieno introducida (por lo regular pequeñas partículas de hule dispersas) [34].

La estructura molecular de éste tipo de mezclas presenta características distintas a las de cada uno de los componentes. Se estudian cambios en la densidad, en el peso molecular [35], en el comportamiento reológico (temperatura de transición vítrea) [36], etc.

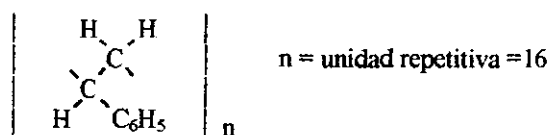
Espectroscopía del poliestireno

En el poliestireno las unidades monoméricas se pueden añadir en forma de cabeza-cola o de cabeza-cabeza. El número de unidades depende de las condiciones de polimerización, de la configuración (isotáctica o atáctica), o bien del peso molecular que se quiera obtener.

En el polímero cabeza-cola de estireno $[(C_6H_5)CH=CH_2]$, cada unidad repetitiva contiene un átomo de carbono asimétrico. Los átomos que pueden sustituir al carbono pueden ser arreglados en dos diferentes *configuraciones*. Pueden tomar la forma-*d* o bien la forma-*l*, que son imágenes al espejo, unas de otras.

Si las dos formas son distribuidas al azar a lo largo de la cadena, el polímero será atáctico. Pero si la cadena consiste de sólo unidades-*d* ó de unidades-*l*, el polímero será isotáctico.

El poliestireno isotáctico es un polímero estereoregular, cuya unidad de repetición es:



En el estado cristalino, la cadena principal de carbono forma una hélice con una distancia cristalográfica repetitiva de 6.65. La unidad repetitiva de la hélice consiste de tres unidades monoméricas $[(C_6H_5)CH=CH_2]$.

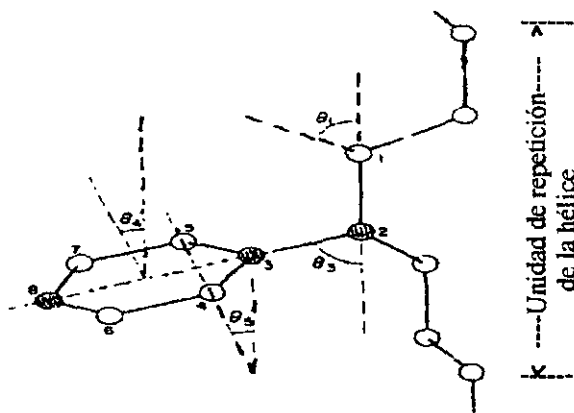


Figura 2-1. Estructura del poliestireno isotáctico cristalino

En esta estructura helicoidal, la posición relativa de cada uno de los átomos y los ángulos que forman con el eje de la hélice, son siempre los mismos para todas las unidades monoméricas. En este sentido, se pueden detectar movimientos localizados, como las vibraciones de estiramiento de los enlaces carbono-hidrógeno. También se puede detectar los movimientos en el anillo de benceno, como el doblamiento fuera-del-plano (perpendicular al anillo), para los enlaces carbono-hidrógeno.

En poliestireno de configuración isotáctica, se pueden detectar muchas de las bandas de absorción. Asignadas a los movimientos de vibración de grupos CH_2 , CH , fenilo y aromáticos. Existen al menos cuatro bandas características de los grupos aromáticos: a 1612 , 1492 , 751 y 694 cm^{-1} . Este comportamiento es característico de la estructura geométrica de la cadena y del grado de orientación de los enlaces.

En los espectros infrarrojos, se puede estudiar la interferencias de bandas. Por ejemplo, en el poliestireno isotáctico α -deuterado (figura 2-2). Se pueden detectar las bandas asignadas a los grupos CH_2 en el intervalo 1470 - 1430 cm^{-1} y las bandas correspondientes a los movimientos vibracionales de estiramiento de los mismos grupos CH_2 en un intervalo muy parecido: 1440 - 1438 cm^{-1} .

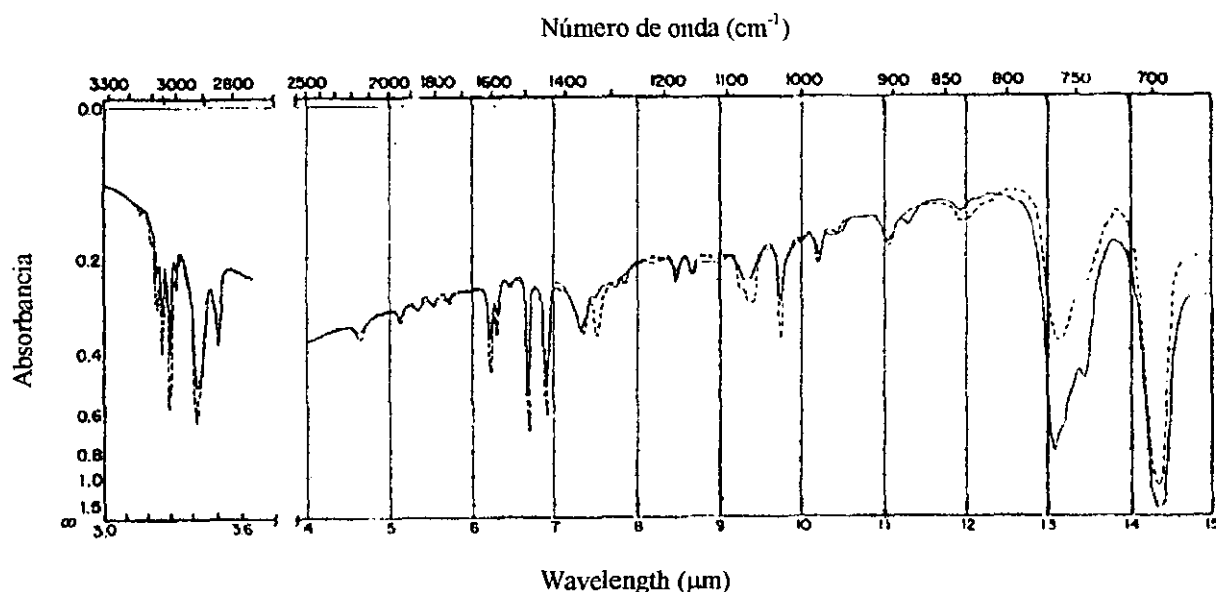


Figura 2-2. Espectro infrarrojo de poliestireno isotáctico α -deuterado.

De acuerdo a la literatura sobre espectroscopia (infrarroja [16, 19-20, 37-38] y Raman [19-20, 38-39]), en el espectro del poliestireno (figura 2-3), se localizan bandas intensas en diferentes intervalos. Las cuales se resumen en la tabla 2-1.

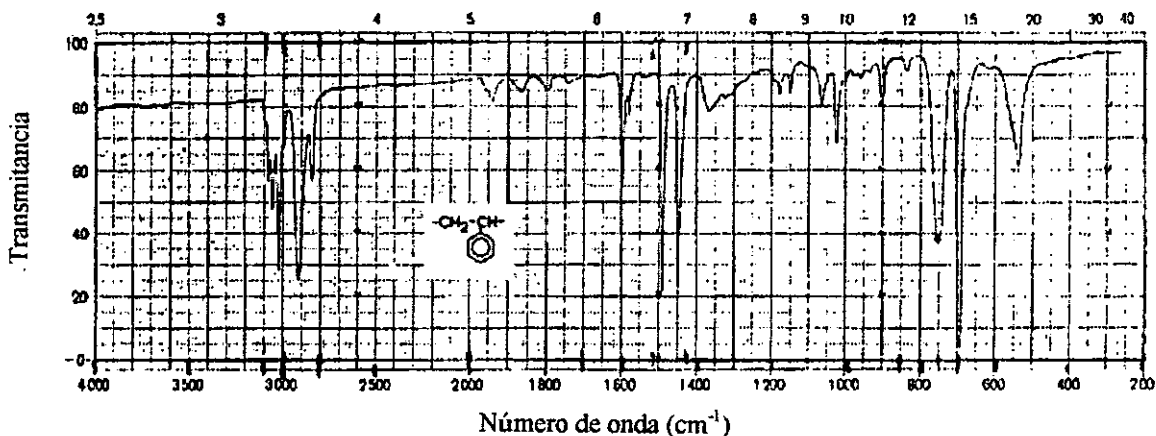


Figura 2-3. Espectro infrarrojo del poliestireno

Grupo	Vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
aromático	$\nu(\text{CH})$	3100-3000 3055-3020*
alifático	$\nu(\text{CH})$	3000-2800 2924-2915*
aromático	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1601-1600
aromático	$\nu(\text{anillo CC})$	1520-1430
alifático	$\delta(\text{CH}_2)$	1520-1430 1440-1438*
aromático	$\delta(\text{CH})$ en-el-plano	1000 - 994
aromático	$\gamma_w(\text{CH})$	2000-1700 750** 700** 699-694*
aromático	$\delta(\text{CH})$	620

* Intervalo correspondiente a la espectroscopia Raman.

** Las bandas a 700 y 750 cm⁻¹, son muy intensas.

Tabla 2-1. Bandas características del poliestireno

Existen bandas menos intensas, pero no menos importantes. Cinco detectadas por espectroscopia infrarroja: 1612, 1492, 1218, 1028 y 540 cm⁻¹ y catorce por espectroscopia Raman: 2978, 2900, 1631, 1584, 1578, 1330, 1320, 1190, 1184, 1155, 1034, 840, 788 y 410 cm⁻¹ [16, 19-20, 37-39].

Mediante la utilización de la espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier, se ha podido estudiar el seguimiento de los mecanismos de fractura para diversos polímeros. Por ejemplo, en poliestireno vítreo la banda a 1360 cm^{-1} , que corresponde a la deformación simétrica del enlace C-H de grupos metilo, sirve de guía para el proceso de fractura [40-41]. También es de mucha utilidad la detección de los grupos carbonilo después de la fractura. De igual manera el estudio de las regiones correspondientes a los anillos de benceno, en donde por lo general los entrecruzamientos se dan por medio de anillos de fenilo.

Por otra parte, en la región de $1320\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ existen varias bandas amplias, atribuidas a los modos de estiramiento de los enlaces C-O y a la deformación en-el-plano de los enlaces C-H (de moléculas *trans*-CHR₁=CHR₂ y CHR₁=CH₂). Las bandas se adjudican a la formación de alcohol o éster. También es posible adjudicar la banda de 1726 cm^{-1} a la formación de aldehídos.

Bajo la misma perspectiva han sido llevados a cabo los estudios por espectroscopía Raman. En poliestireno, se han podido estudiar los corrimientos en la frecuencia y los cambios de intensidad en las bandas. Ambos basados en los modos de vibración por deformación tanto en la cadena principal, como en los diferentes grupos.

Por ejemplo, en el estudio de estireno polimerizado por suspensión. La banda a 1631 cm^{-1} , correspondiente al modo de vibración por estiramiento del doble enlace carbono: $\nu(\text{C}=\text{C})$. Es la más adecuada para monitorear el consumo de estireno en el curso de la polimerización (figura 2-4).

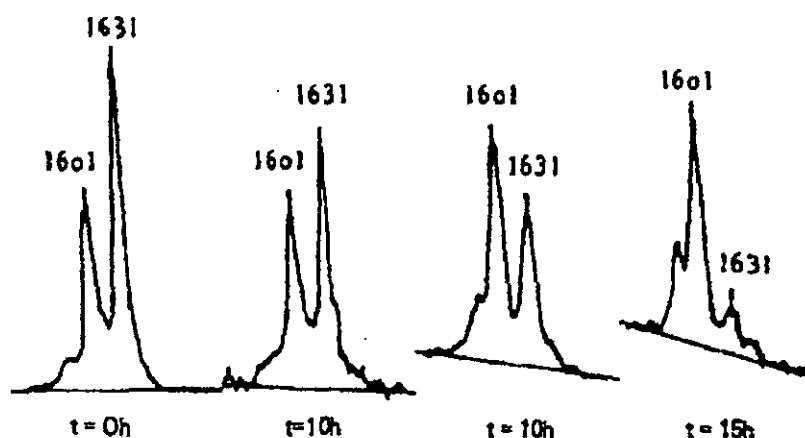


Figura 2-4. Espectro Raman de la polimerización por suspensión de estireno, a varios tiempos de reacción.

Los cambios de intensidad en las bandas, permiten establecer conceptos como la razón general de intensidades (Q). Si se toman las bandas a 1631 cm^{-1} y 1601 cm^{-1} , como referencia para medidas cuantitativas, se calcula entonces $Q = I_{1631\text{ cm}^{-1}} / I_{1601\text{ cm}^{-1}}$. Que permite conocer la concentración de estireno durante el proceso de polimerización.

Con base en la documentación existente sobre la espectroscopía del poliestireno. Es posible establecer su presencia en mezclas desconocidas. Por ejemplo, las bandas intensas a 2952 , 1718 y 700 cm^{-1} en la mezcla resina modificada de estireno, son indicios de la presencia del poliestireno (figura 2-5).

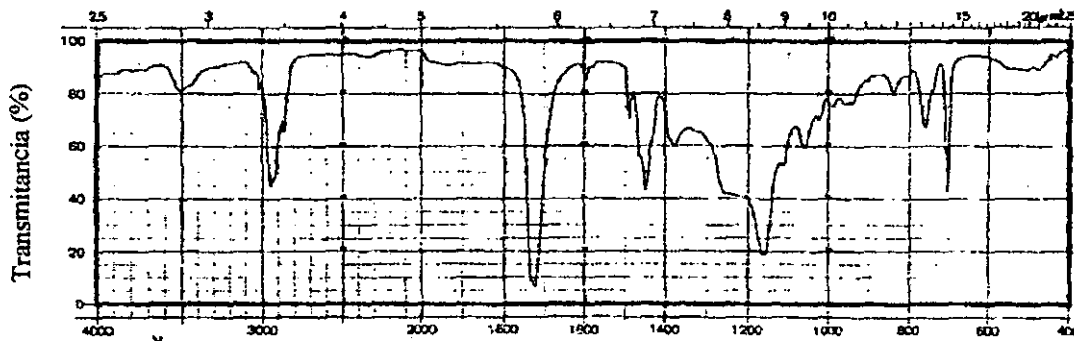


Figura 2-5. Espectro infrarrojo de resina modificada de estireno

Otro ejemplo, ocurre en el espectro infrarrojo del terpolímero *acrilonitrilo-butadieno-estireno* (ABS), en donde se localiza la banda intensa a 1601 cm^{-1} , característica del estireno.

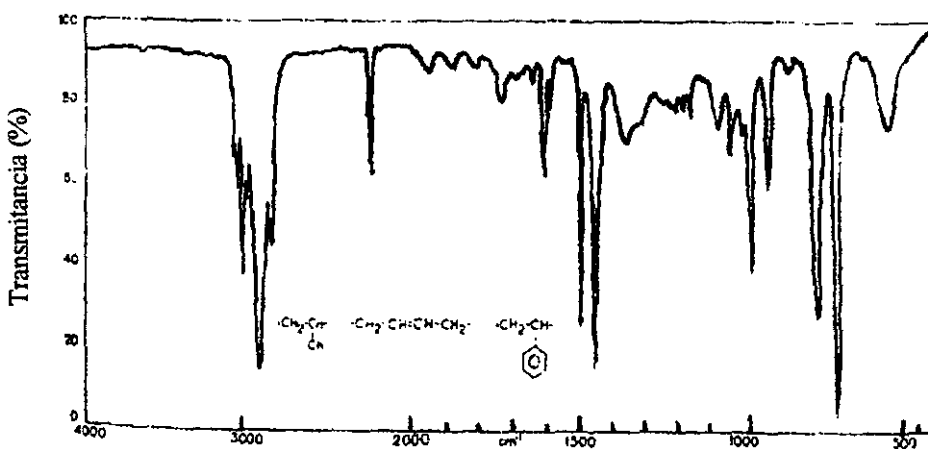


Figura 2-6. Espectro infrarrojo del terpolímero ABS

2.1.2 La fase elastomérica : SBR (Styrene Butadiene Rubber)

Originalmente los hules SBR fueron utilizados para la fabricación de llantas. La mezcla era de SBR y hule natural. El porcentaje de hule natural no podía ser mayor del 50%, ya que se perdía la resistencia a la abrasión. En el proceso de fabricación, los hules SBR evitaban la degradación del hule natural. Actualmente, las llantas fabricadas con hule

SBR son inferiores en resistencia a la tensión que las manufacturadas con hule natural (20.6 vs 31 MPa), pero son más resistentes al ozono.

Los hules SBR son de fácil manufactura y de buena calidad como producto terminado. Los productos pueden ser: mangueras, envases para alimentos, gomas, recubrimientos para pisos, suelas para zapato, etc.

Procesamiento

Polimerización aniónica [42]

En este tipo de polimerización, debe existir control sobre las características de la macroestructura (distribución de pesos moleculares, composición, ramificación y morfología), de la microestructura (porcentaje de configuración *cis*, *trans* y *vinilo* del butadieno), y de la funcionalidad de la cadena.

Mediante la polimerización aniónica se pueden obtener polímeros monodispersos y copolímeros: en bloque, injertados o funcionalizados. Dentro de los monómeros que pueden ser polimerizados aniónicamente se encuentran los dienos y el estireno (figura 2-7). La alta reactividad de ambos, permite versatilidad para la síntesis del polímero.

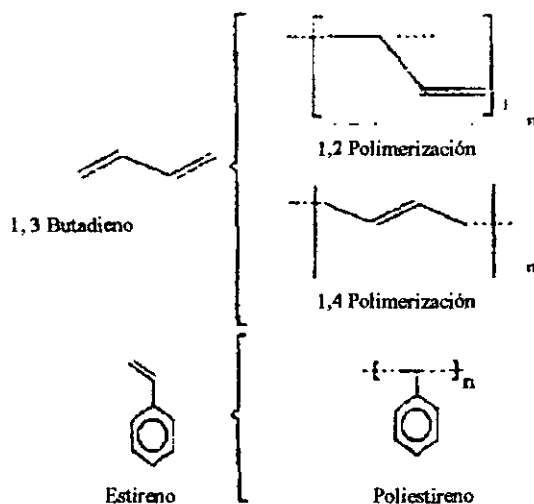
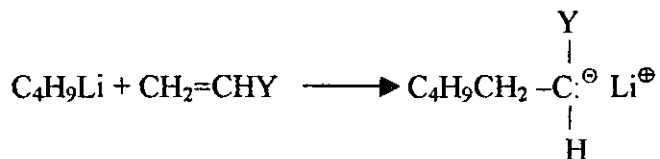


Figura 2-7. Polimerización de 1,3 butadieno y estireno

El mecanismo de reacción para la polimerización aniónica, incluye la iniciación y la propagación. Pero no reacciones de terminación o de transferencia de cadena.

Iniciación. Para que una cadena iónica crezca necesita de un nucleófilo (tomado como referencia) y de un electrófilo. La polimerización aniónica se produce por el ataque nucleófilo (del sitio aniónico activo: carbonión) sobre un electrófilo (monómero).

En el caso de los copolímeros que emplean como iniciador n-butil-litio. La reacción de iniciación es:



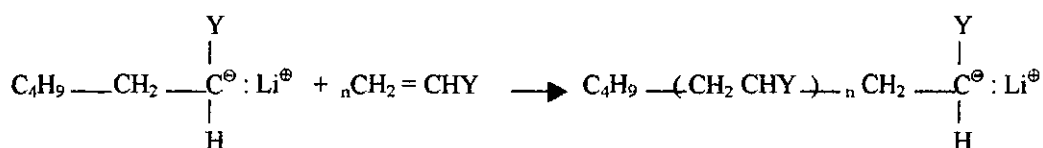
También la iniciación puede ser llevada a cabo con alquil-litio. Que tiene la ventaja de ser extremadamente reactivo y versátil. Pero debido a su rapidez de reacción con algunos elementos (oxígeno, dióxido de carbono, alcoholes, éteres o cetonas), produce especies que dificultan la polimerización.

La energía necesaria para la iniciación de una reacción depende principalmente de: la *reactividad* propia del monómero, la temperatura y la polaridad del disolvente.

Se menciona que en ausencia de sustancias que inhiban la acción del iniciador, el número de sitios activos es igual al número de moléculas de iniciador introducidas. Como consecuencia el grado de polimerización queda determinado por la relación entre los moles de monómero convertido y los del iniciador usado.

Propagación. La propagación tiene lugar cuando el centro reactivo formado en la etapa de iniciación se adiciona al monómero disponible. De esta forma la cadena crece hasta el consumo total del monómero presente. El monómero no debe contener elementos desactivantes (especies electrofilicas) puesto que pueden producir reacciones laterales no deseadas.

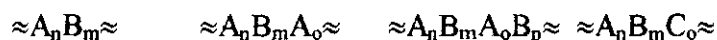
La propagación para el copolímero, donde se utiliza como iniciador n-butil-litio, es:



Terminación. Consiste en la eliminación de un centro reactivo. Durante la polimerización aniónica no existen este tipo de reacciones, por lo tanto los polímeros formados quedan activos. Sin embargo, ciertas reacciones de desactivación pueden ocurrir sin la generación de nuevos centros activos. Cabe mencionar que en la polimerización aniónica toda sustancia susceptible de ceder protones es un agente desactivante (agua, alcoholes y ácidos).

Copolímeros en bloque

Debido a la ausencia de reacciones de terminación, se pueden obtener copolímeros en bloque secuenciales. Por ejemplo:



donde A, B, C son monómeros
 n, m, o son unidades repetitivas

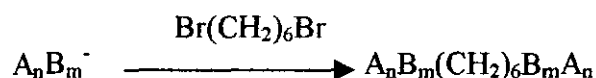
La síntesis de los copolímeros en bloque, es una de las aplicaciones más importantes de la polimerización aniónica. Permite obtener un copolímero con una composición y una distribución de los monómeros bien controlados.

Dependiendo de su composición y estructura, los copolímeros en bloque se pueden usar como: compatibilizadores en mezcla de polímeros, como modificadores de propiedades mecánicas, etc. [43].

En copolímeros de estireno y butadieno, la síntesis mediante la adición secuencial de monómeros. Tiene lugar cuando un monómero B se agrega a la solución de un polímero A, sintetizado previamente por polimerización aniónica. Cuando B ha reaccionado completamente, se agrega desactivante (normalmente ROH), terminando la reacción:



Teniendo como monómero A al estireno y como monómero B al butadieno. Las posibles combinaciones para la formación de copolímeros en bloque son AB, BAB y ABA. Los copolímeros tribloques también pueden obtenerse a partir de iniciadores bifuncionales. En este caso el polímero A (ó el B) sintetizado previamente, contiene sitios activos a ambos lados de la cadena, lo que permite agregar otro monómero. También pueden sintetizarse polímeros ABBA, uniendo un copolímero del tipo AB con otro del tipo BA, por una reacción de acoplamiento. Por ejemplo:



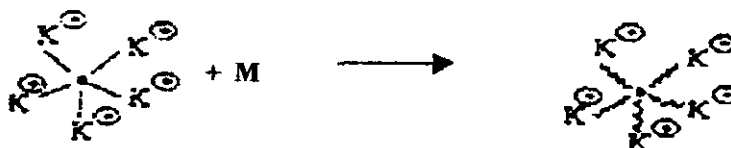
Polímeros en forma de estrella

Los polímeros en forma de estrella contienen un número de cadenas unidas a un centro en común. Su síntesis puede lograrse de varias maneras :

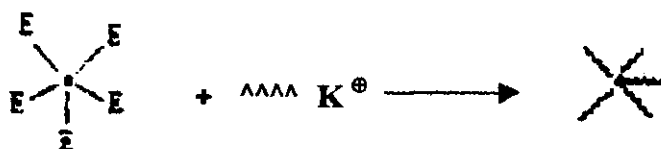
- i) Por medio de un iniciador organometálico polifuncional. Pero debido a la insolubilidad de este tipo de iniciadores, el método es muy limitado.

- ii) Por medio de una reacción de acoplamiento de un polímero precursor con un desactivador polifuncional.
- iii) Por polimerización en bloque involucrando un monómero di-insaturado.

1. Por medio de un iniciador organometálico polifuncional



2. Por medio de un desactivador polifuncional



3. Por copolimerización aniónica de dos monómeros, en el que uno de ellos es di-insaturado

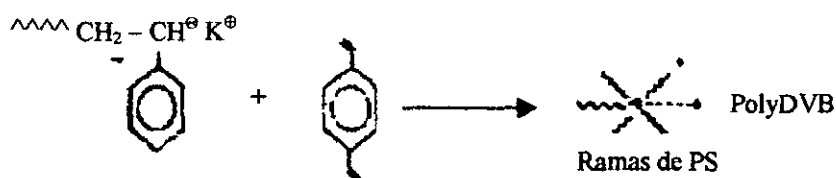
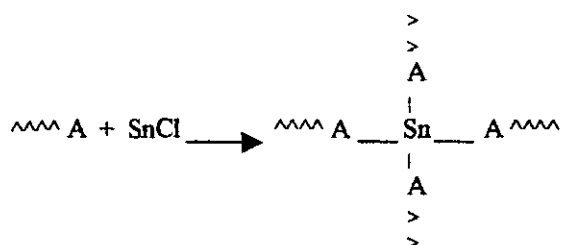


Figura 2-8. Formación de polímeros estrella

Las reacciones de acoplamiento son útiles en la síntesis de polímeros estrella [44,45]. Se utilizan agentes acoplantes multifuncionales como: SnCl_4 , SiCl_4 o CH_3SiCl_3 . El siguiente esquema muestra una reacción de acoplamiento empleando SnCl_4 para un monómero A .



Polímeros funcionalizados

Muchas de las propiedades de polímeros hidrocarbonados como la permeabilidad, la compatibilidad o la adhesividad, pueden mejorar mediante la adición de ciertos grupos funcionales [46-48]. La siguiente figura muestra la estructura de polímeros funcionalizados aniónicamente.

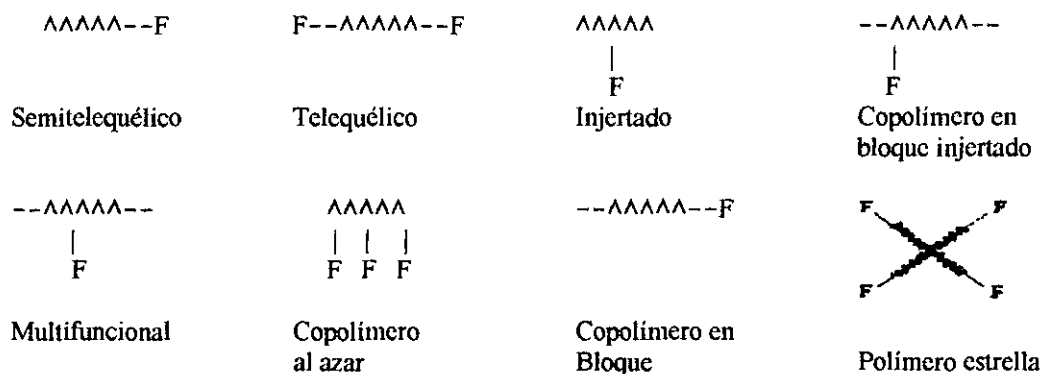


Figura 2-9. Estructura molecular de polímeros funcionalizados aniónicamente

La polimerización aniónica no presenta reacciones de terminación espontánea ó transferencia de cadenas. Sino la generación de cadenas carboniónicas estables. Las cuales pueden reaccionar aniónicamente con una variedad de reactivos electrofilicos y generar una diversidad de grupos funcionales al final de la cadena polimérica [49].

En principio, se pueden producir polímeros con grupos funcionales a un lado (semitelequético) o ambos lados (telequético) de la cadena. Son útiles en la síntesis de copolímeros en tribloque y en distintas reacciones de extensión de cadena, como se muestra en la figura 2-9.

Ejemplos de polímeros estieno+butadieno

1. Uno de los copolímeros lineales producidos por *polimerización aniónica* es el de estireno y butadieno-1,3-. La etapa de inicio se realiza con n-butillitio y ciclohexano (solvente de hidrocarburo no polar). En la etapa de propagación cuando se alcanzan los 50⁰C, la mezcla es altamente viscosa, con un 25% de sólidos. La reacción comienza aproximadamente a los 70⁰ C. Etapa que depende de la razón de reactividad de los componentes (26 para el butadieno y menor que 0.04 para estireno [50]).

Conforme a las características fisicoquímicas de los componentes, el butadieno polimeriza antes que el estireno, ya que exhibe una velocidad de reacción más rápida [51]. Cuando la mayor parte del butadieno ha polimerizado, el estireno comienza a incorporarse en la cadena. En este momento, la velocidad de polimerización es comparable a la velocidad reportada en la literatura para el estireno [52].

Se añaden después un desactivador y un antioxidante. Finalmente, los solventes son removidos en un rotovapor. El resultado final es un copolímero compuesto de un bloque elastomérico y un bloque de poliestireno, separados por una zona de transición.

Cabe señalar que en éste tipo de proceso, la velocidad de reacción es función de varios factores, entre ellos la cantidad de iniciador usado. Pueden agregarse pequeñas cantidades de componentes polares para que interaccionen con el litio [53-55]. Bajo éstas variantes, la reacción va generando condiciones exotérmicas extremas. Situación que es detectada por el cambio drástico de color de la mezcla: de amarillo/naranja-suave a rojo intenso [56].

En éste tipo de copolímeros, se pueden manejar distribuciones de pesos moleculares en el intervalo de 10^5 - 10^7 , con índices de polidispersidad de $M_w/M_n < 1.05$. Se pueden tener diferentes estructuras, por ejemplo: 33% de configuración *1,4-cis*; 55% de *1,4-trans* y 12% de *1,2* [57].

2. Bajo la misma técnica de *polimerización aniónica*, pero ahora utilizando el alquil-litio como iniciador, se puede controlar la distribución de pesos moleculares. Es posible obtener hules SBR: lineales, estrella o combinaciones de éstos [51].

3. Se pueden utilizar también dos tipos de iniciadores en combinación, por ejemplo, el triso-butil-aluminio y el tetracloruro de titanio. Con lo cual se producen hules con un porcentaje mayor de configuración *cis-1,4*. Característica que permite un mejoramiento en los valores de resistencia mecánica [58].

Cabe mencionar que los hules SBR producidos por polimerización aniónica, a elevadas temperaturas pierden dos terceras partes de su resistencia a la tensión. Provocando pérdida de elasticidad. Desventaja provocada por la presencia de estireno, ya que el butadieno presenta adecuadas características, como: elasticidad de un 600 a un 2000 %, elevado esfuerzo mecánico (4.1 - 20.6 MPa), bajo calor de fusión y buena resistencia a la oxidación.

4. En mezclas de poliestireno en bloque y hules SBR (de 50,000 unidades), aparte del ciclohexano utilizado, se añaden pequeñas cantidades de tetrahidrofurano (THF) (0.049 pph). Si la temperatura de inicio de la reacción es a los 30°C, el THF añadido hace disminuir la cantidad de bloques de poliestireno, de un 80 a un 30% y aumentar el contenido de vinilo, de 5 a 20 %. Situación que cambia si se aumenta la temperatura de iniciación a 70°C. La cantidad de bloques de poliestireno disminuyen hasta un 40 % y el contenido de vinilo aumenta hasta un 23 % [52].

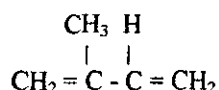
Como se ha podido apreciar, existen diversas variantes en los procesos de manufactura. También se pueden tomar en cuenta las siguientes recomendaciones.

- i. Cuando llegan a existir impurezas, es posible eliminarlas *in-situ* con 1,10-fenantrolina. Sustancia que reacciona con el n-butil-litio. Esto permite asegurar el control del peso molecular.

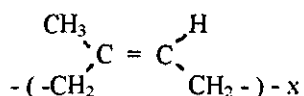
- ii. Durante el proceso de polimerización para acelerar la reacción, se puede agregarse un desactivador, por ejemplo una solución de BHT y ciclohexano (0.3 g/ml).
- iii. En la etapa final del proceso, después de evaporar los materiales volátiles, se pueden fijar los hules SBR en nitrógeno líquido.

Espectroscopía de la fase elastomérica

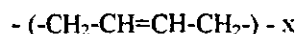
El isopreno:



al polimerizarse produce hule natural, de configuración *cis-1,4-*



El polibutadieno es obtenido a partir de la polimerización del butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), mediante los procesos de adición: *1,2-*, *cis-1,4-* ó *trans-1,4-*. Su estructura es:



La configuración de los diferentes tipos de polibutadienos, se deben principalmente a los procesos de manufactura utilizados. La cantidad relativa de cada tipo de configuración, puede ser determinada mediante espectroscopía.

Las bandas características detectadas mediante espectroscopía FT-infrarroja [19-20, 38] y Raman [19-20, 38-39], se resumen en al siguiente tabla.

Configuración	Vibración	Banda infrarroja [número de onda (cm ⁻¹)]	Banda Raman [número de onda (cm ⁻¹)]
trans- R ₁ CH = CHR ₂	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\gamma(\text{CH})$ fuera-de-plano	1667 977-964	
trans-1,4-	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\gamma_w(\text{CH})$ fuera-de-plano	1667 967	1665 965
trans-1,4-polibutadieno	$\gamma(\text{CH})$ fuera-de-plano	967	
cis- R ₁ CH = CHR ₂	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\gamma(\text{CH})$ fuera-de-plano	1656-1636 729-675	
cis-1,4-	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\nu(\text{CH})$ fuera-de-plano	1646 740	1650 1306
cis- 1,4-polibutadieno	$\gamma(\text{CH})$ fuera-de-plano	680	
R ₁ CH = CH ₂	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\gamma(\text{CH})$ fuera-de-plano	1639-1645 1003- 990	
1,2 -polibutadieno	$\gamma(\text{CH})$ fuera-de-plano	911	
Vinilo		3072	3074 2987
	$\gamma_w(\text{CH})$ fuera-de-plano	1642 910	1640 910

Tabla 2-2. Bandas características del polibutadieno obtenidas por espectroscopía infrarroja y Raman

También existen bandas características de grupos olefénicos (C=C) [59]. Mostradas en la siguiente tabla.

Configuración	número de onda (cm ⁻¹)
trans- R ₁ CH = CHR ₂	961
cis- R ₁ CH = CHR ₂	704 (variable)
vinilo R ₁ CH = CH ₂	990 y 909
vinilideno R ₁ R ₂ C = CH ₂	884
R ₁ R ₂ C = CHR ₃	833

Tabla 2-3. Bandas características de grupos olefénicos

Por ejemplo, en polibutadieno las bandas intensas infrarrojas a 910 y 967 cm⁻¹ correspondientes a la vibración $\gamma_w(\text{CH})$ fuera-de-plano, son representativas de las configuraciones 1,2- y *trans*-1,4-, respectivamente. Así, la banda a 740 cm⁻¹ correspondiente a la vibración $\nu(\text{CH})$ fuera-de-plano representa a la configuración *cis*-1,4-.

Sin embargo, para algunos hules las configuraciones *cis*-1,4- y *trans*-1,4- son difíciles de distinguir, ya que las bandas correspondientes a la vibración $\gamma(\text{CH})$ fuera-de-plano son muy débiles y casi de la misma frecuencia.

Por otra parte, en espectroscopía Raman la banda a 1650 cm^{-1} [vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$]. Sirve de guía para descifrar las configuraciones *trans-1,4-*, *cis-1,4-* y *1,2-* de polibutadienos con diferente estereoregularidad.

En polibutadieno, la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$ se localiza en diferentes bandas: 1644 cm^{-1} para la configuración *trans-1,4-*; 1650 cm^{-1} para *cis-1,4-* y 1639 cm^{-1} para *1,2-*. Como lo muestra la figura 2-10.

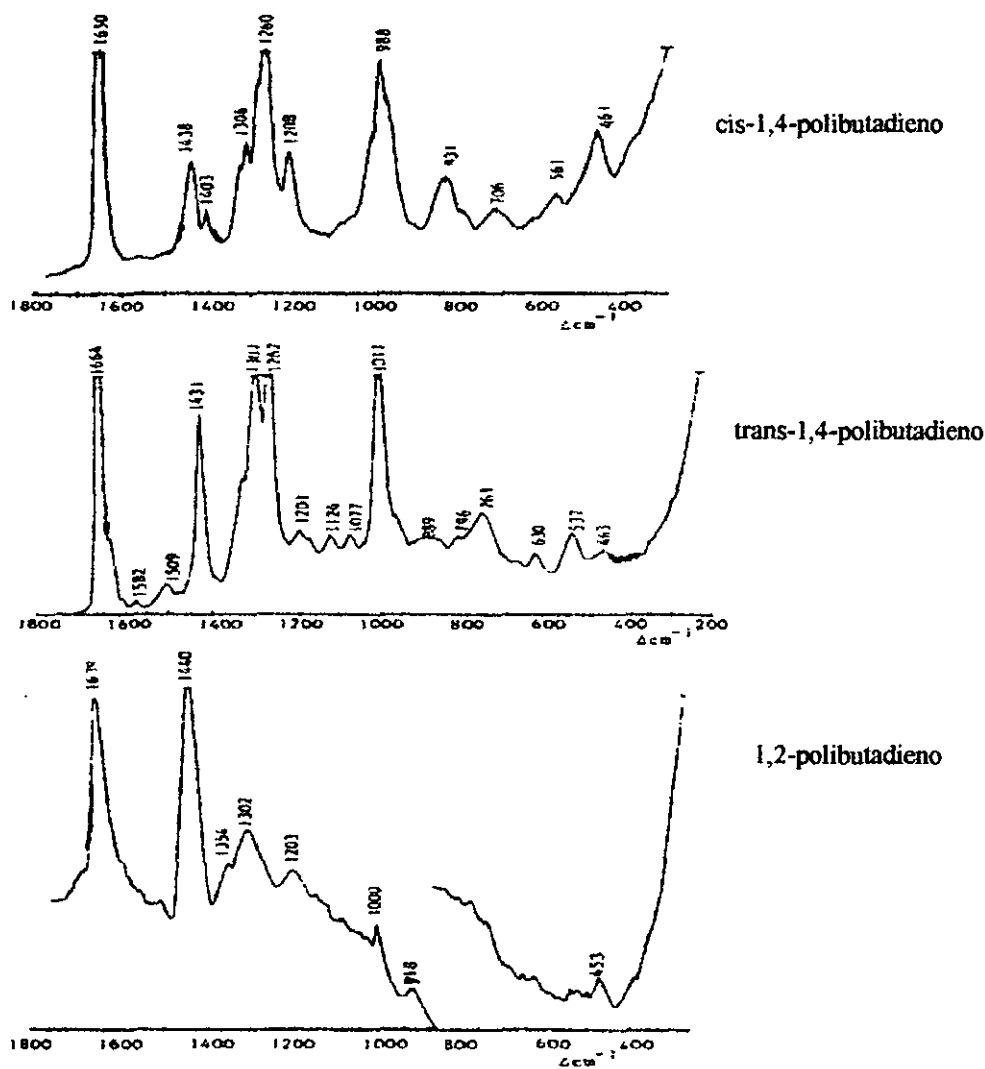


Figura 2-10. Espectros Raman de *cis-1,4-*polibutadieno, *trans-1,4-*polibutadieno y *1,2-*polibutadieno

2.2 ESTUDIOS PREVIOS SOBRE LA ESTRUCTURA, COMPORTAMIENTO MECANICO-TERMICO DE MEZCLAS DE ALTO IMPACTO

2.2.1 Sistemas multifase

Ejemplos de sistemas multifase son las mezclas de polímeros, las redes interpenetradas y los copolímeros en bloques o entrecruzados. En éstos sistemas se pueden tener diferentes fases: amorfa, cristalina o una combinación de ambas. Formándose regiones de diferente composición y orientación molecular.

En los sistemas de redes, las fases coexisten en una red interpenetrada. Por ejemplo, la mezcla de policarbonato y poli(tereftalato de butileno) presenta mayor resistencia al calor y a los solventes, que el policarbonato. Su durabilidad y resistencia mecánica permiten utilizarla como sustituto de los metales en automóviles, como en las defensas.

En términos generales, las mezclas que presentan dos fases son producto de la inmiscibilidad de los polímeros involucrados [60]. Por ejemplo: 1) las mezclas de una matriz polimérica (nylon, polipropileno o polioximetileno) y partículas de hule esféricas. 2) las llamadas mezclas de "alto-desempeño" de poliestireno y poli(óxido de fenileno), donde los dos polímeros se mezclan molécula a molécula en aproximadamente partes iguales.

Las mezclas más comerciales son los polímeros *modificadores de impacto*. Son combinaciones de partículas de hule y una matriz polimérica. Las partículas de hule, usualmente esféricas, son añadidas para mejorar las propiedades mecánicas de la matriz (resistencia a la fractura, el esfuerzo de cedencia y la resistencia de corte). En las partículas se debe considerar el tamaño, la composición y la compatibilidad con la matriz.

Algunos ejemplos de polímeros modificadores de impacto son:

1. Poliestireno de alto impacto (HIPS) cuya aplicación se da en automóviles, en cascos de protección, en herramientas caseras y muebles [61,62].
2. Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) cuya aplicación es similar a la de los HIPS. También se utilizan en la industria de la construcción.
3. Acrilonitrilo-Clorado Poli(Etileno-Estireno)
4. Poli (Estireno-Butadieno-Estireno) (SBS)

2.2.2 Estructura y comportamiento mecánico en HIPS

En las últimas dos décadas, científicos teóricos y experimentales, han dedicado muchos esfuerzos al estudio de polímeros reforzados con hule [63-67]. Los componentes son debidamente escogidos, de tal forma que el polímero resultante tenga un conjunto de características requeridas para propósitos específicos.

En general, los copolímeros que se utilizan para *soportar impacto*, son los sistemas multifase más empleados. Uno de los más importantes es el poliestireno de alto impacto (High Impact Polystyrene: HIPS), en donde la fase elastomérica añadida actúa como un refuerzo in-situ para mejorar la resistencia al impacto de la matriz poliestireno.

Para preparar la fase elastomérica, una amplia variedad de elastómeros naturales o sintéticos han sido empleados. El más utilizado es el hule artificial SBR (Styrene Butadiene Rubber) [34]. Es manufacturado por polimerización aniónica [52].

Los hules SBR pueden tener diferentes estructuras como: lineal, en bloque, estrella, o al azar. Así como diferentes configuraciones: *trans-*, *cis-* o *vinilo*. Ambas características permiten producir copolímeros (polímero+SBR) con formas variadas, dependiendo de la aplicación específica que se requiera.

Algunas investigaciones han mostrado que es posible en principio, manipular la propiedad de impacto, controlando algunos parámetros microscópicos y morfológicos, como:

- a) La distribución de tamaño de las partículas de hule.
- b) La morfología de las partículas de hule.
- c) El contenido de la fase elastomérica [36].
- d) La fracción en peso o en volumen de la fase elastomérica [68].
- e) La estructura química de la fase elastomérica y de la matriz.
- f) La distribución de pesos moleculares [68].
- g) La adhesión entre la matriz y las partículas de hule.
- h) Los niveles de reticulación e injerto.
- i) La distribución uniforme de la fase dispersa.

Por todo lo anterior, es extremadamente relevante conocer en su mayoría las características morfológicas y microscópicas de las mezclas. Para un adecuado entendimiento de la propiedades de estos materiales.

De acuerdo a la literatura, la fase discreta (elastomérica) en HIPS, está formada por partículas de hule de formas variadas. Formadas por el entrecruzamiento físico de las moléculas del elastómero. Los tamaños de las partículas varían entre 0.4 y 10 μm [69-74] y se mezclan con el poliestireno en razones del 3 al 15 % en peso [67].

De acuerdo a las propiedades mecánicas, el poliestireno muestra un comportamiento frágil, soportando un esfuerzo de aproximadamente 45 MPa pero muy poca deformación. Situación que cambia cuando se añade la fase elastomérica, logrando un menor esfuerzo a la ruptura (16 MPa) pero una deformación plásticamente del 40% [75], como se muestra en la figura 2-11.

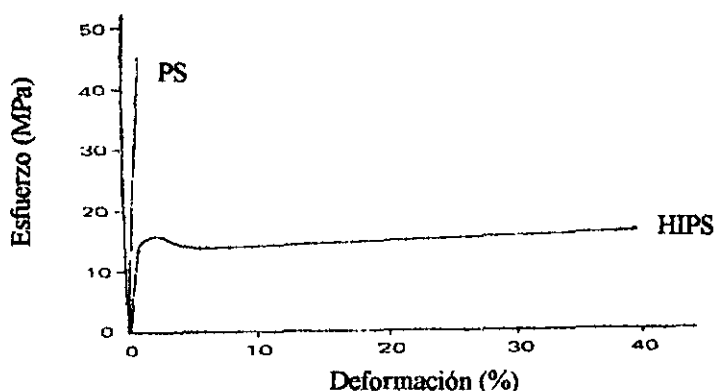


Fig. 2-11. Curvas de esfuerzo-deformación para el poliestireno y HIPS

Durante la deformación plástica en probetas de HIPS, se observa una *región de cuello* de apariencia blanca, debida a la formación de grietas alrededor de las partículas de hule.

Otros polímeros diseñados para soportar impacto, por ejemplo la mezcla PMMA/partículas de hule, presenta mayores valores que HIPS, tanto en el punto de cedencia como en el de ruptura.

En este sistema al aumentar la fracción en peso (W_p) del hule agregado se disminuyen los puntos de cedencia, pero aumentan las elongaciones. La mayor elongación de 45% se logra con $W_p=0.35$ (figura 2-12). Para valores $W_p > 0.35$, la elongación se reduce, ya que las partículas están tan cerca unas de otras, que se tocan e interactúan, reduciendo así la eficiencia del endurecimiento.

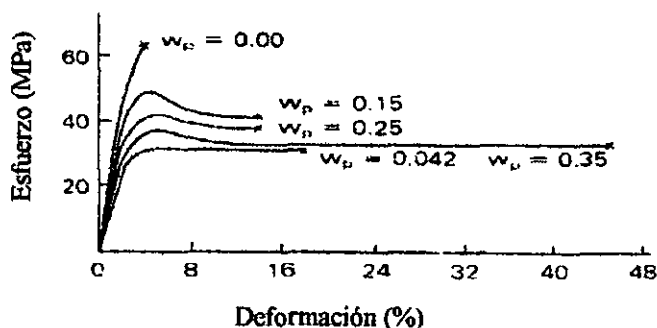


Fig. 2-12. Curva de esfuerzo-deformación para la mezcla PMMA/partículas de hule, mostrando el efecto de la fracción en peso (W_p) de las partículas de hule.

Existen también polímeros termofijos diseñados para soportar impacto. En algunos de ellos la relación entre la fracción en volumen del hule (V_p) y la energía de fractura (G_c) es lineal, al menos hasta $V_p = 0.25$ [75]. El hule activa los grupos finales, que al reaccionar aseguran una fuerte interfase.

Una tabla comparativa de valores de *módulo de Young* (E), *dureza de fractura* (K_c) y *energía de fractura* (G_c), para diferentes polímeros diseñados para resistir impacto [76], se muestra a continuación:

Polímero	E (GPa)	K_c ($MN\ m^{-3/2}$)	G_c (KJm^{-2})
Poliestireno	3.0	1.1	0.4
HIPS	2.1	5.8	16.0
PMMA	3.0	1.2	0.5
RT-PMMA	2.1	2.4	2.6
resina epóxica	2.8	0.5	0.1
RT-resina epóxica	2.4	2.2	2.0
Silica/resina epóxica	7.5	1.4	0.3

RT : Rubber-Toughened

Tabla 2-4. Valores típicos del módulo de Young (E), dureza de fractura (K_c) y energía de fractura (G_c) para diferentes polímeros.

Se puede observar que los HIPS, tienen el módulo de Young de menor valor (junto al de RT-PMMA) y los mayores valores para la dureza de fractura y para la energía de fractura. Al comparar a los HIPS con el poliestireno, se aprecia mayores porcentajes en la dureza de fractura (427.2%) y en la energía de fractura (3900 %). Pero un menor porcentaje en el módulo de Young (42.8 %).

Los HIPS presentan adecuadas propiedades mecánicas, sin embargo se pueden presentar mecanismos de fractura, como :

- 1) Formación de grietas (crazing) [72-73, 77-79].
- 2) Cavitación [80].
- 3) Cedencia por formación de bandas de corte (shear yielding).
- 4) Fractura por fragilidad (brittle fracture).

En este sentido, los mecanismos de fractura pueden ser predichos en función de las condiciones de procesamiento, de la estructura y de las condiciones de prueba. En estas etapas algunas de las características que se consideran son: el peso molecular M_w [81], los estados amorfo y cristalino, la reticulación, así como los defectos incorporados en el espécimen durante el procesamiento.

Tanto en el poliestireno como en HIPS, los mecanismos de fractura son causados por la formación de grietas. Existiendo una relación entre el número de grietas y la resistencia al impacto [82]. En general, la energía utilizada para la prueba de impacto es menor que la energía disipada por la propagación de las grietas [83].

La siguiente tabla, presenta las características más importantes de diversos hules utilizados en la manufactura de HIPS. Cabe destacar la parte correspondiente al contenido de hule, calculado por diversas técnicas de caracterización (mencionadas anteriormente).

Nombre del hule	Tipo de hule	(% de gel)	Indice de Hinchamiento (SI)	Grado de Injerto (DG)	Contenido de hule			
					(%) Nominal del fabricante	(%) por TEM	(%) por NMR	(%) por Refractometría
Neo-Plax		17.9	495.9	7.6	3	3.1	3.0	2.6
Sol 255P	Solprene	28.4	306.2	10.7	7	6.9	5.8	9.2
Sol 200 (271)	Solprene	38.1	444.7	10.1	7	6.9	7.2	13.8
Diene vv	Diene	29.1	315.5	9.5	7	6.8	4.0	12.5
Diene 329	Diene	34.5	244.7	11.1	10	9.1	7.3	10.4
GFT 339		37.4	274.1	10.0	10	9.6	8.5	6.3

Tabla 2-6. Características de diversos tipos de hule

En la tabla se puede observar que la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), es la que más se aproxima a los porcentajes de hule nominal proporcionados por los fabricantes.

2.2.3.1 Microscopía Electrónica

a. En hule SBR

Por lo general, la morfología de los hules de SBR depende de las estructuras de los hules y las condiciones del proceso de manufactura. Respecto a la estructura, por lo general, en los hules SBR de estructura lineal (con al menos 70,000 unidades repetitivas), la morfología presenta una clara segregación de fases, manifestada por el gran número de partículas dispersas. Cuando se compara éste tipo de morfología, con la de hules SBR de estructura al azar (con las mismas unidades), se observa muy poca segregación, es decir, existe mayor homogeneidad. En general los hules SBR de estructura al azar muestran menor segregación que cualquier otro tipo de estructura para hule SBR.

Otro de los factores que influye sobre la morfología es la temperatura. Si la temperatura inicial de reacción se incrementa, por ejemplo de 30 a 50°C, la morfología es más homogénea.

b. En HIPS

Las superficies de HIPS observadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), revelan diferentes estructuras, así como hoyos. Características que influyen en la propiedad de impacto [91]. Mientras que mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), por

lo general la morfología presenta al poliestireno con incrustaciones de estructuras tipo "salami". Estas estructuras son "dominios" de poliestireno encerrados por membranas de polibutadieno [4]. También es posible encontrar grietas que tienen su comienzo en las partículas de hule [75,4]. En términos generales, ambas microscopías se complementan.

Existen diversas técnicas que permiten tener mejores contrastes en las superficies de los HIPS y por tanto observar con más detalle las estructuras tipo "salami". Una de éstas técnicas consiste en introducir a los HIPS (en forma de pellets), en solución al 2% de OsO_4 (tetraóxido de osmio) por 48 horas. Después enfriarlos en nitrógeno líquido por media hora y finalmente cortarlos en secciones delgadas. Con ésta técnica, los dominios de poliestireno conservan su estructura y se evita su separación del polibutadieno. El OsO_4 es conocido por su poder de oxidación, que hace preservar estructuras. Además en el caso de HIPS, reacciona con los dobles enlaces de las cadenas.

Una vez cortados los HIPS en secciones delgadas mediante microtomía, es indispensable el recubrimiento con un material conductor, como el oro o el cobre. Esto permite disminuir los efectos de carga en el microscopio [92-93].

Cabe mencionar que la microtomía ayuda siempre y cuando se realice a una temperatura por debajo de la T_g de los hules SBR. Ya que a éstas temperaturas es posible preservar la estructura química original. Además se recomiendan cortes de muestras con un espesor de 2 micras o menos, ya que la presencia de hules de alto índice de refracción, puede causar una inadecuada interpretación de la imagen (contraste de fase). Esto evitaría la formación de los llamados "halos" (puntos muy brillantes).

Como ya se mencionó, es posible observar diferentes estructuras en la superficie de los HIPS. Por lo general una gran cantidad de partículas esféricas menores a las 10 micras de diámetro y estructuras tipo "salami".

La morfología de los HIPS depende en general ya sea de los parámetros manejados durante el proceso de manufactura o bien del sometimiento a diferentes pruebas mecánicas. Por ejemplo, en el caso del proceso de manufactura cuando se aumenta la temperatura de iniciación de la reacción, la morfología de HIPS es más homogénea, característica que permite valores más altos en la propiedad de impacto [5]. En el caso del sometimiento a pruebas mecánicas, la microscopía electrónica revela características muy importantes. Es posible encontrar regiones con diferentes estructuras, propagación de grietas, formación de bandas (llamadas de esfuerzo), así como la formación de hoyos.

2.2.3.2 Procesamiento digital de imágenes

La microscopía electrónica de barrido ó de transmisión, puede ser complementada con el procesamiento digital de imágenes. El cual entre otras cosas, permite calcular el contenido de hule [89]. En el proceso de digitalización, se calcula el área de cada partícula de hule (R) y el área ocupada por las regiones hule (O). La diferencia entre el área total de la fotomicrografía y el valor de (R+O) es igual a las regiones de poliestireno (M). Según se muestra en la figura 2-14.



Figura 2-14. Fotomicrografía TEM de HIPS

Se requiere de una estadística adecuada, es decir, fotomicrografías de varias regiones con un número grande de partículas. Mediante la digitalización se puede cuantificar:

$$\text{Índice de Inchamiento (SI)} = \frac{\text{área promedio de regiones R}}{\text{área promedio de partículas}}$$

$$\text{Grado de Injerto (DG)} = \frac{\text{área promedio de regiones M}}{\text{área promedio de partículas}}$$

2.2.3.3 Degradación ultrasónica combinada con refractometría y resonancia magnética nuclear

Después del sometimiento a la degradación ultrasónica, las partículas sólidas de alto peso molecular en los HIPS, tienden a desaparecer. La energía mecánica rompe los enlaces dobles de las cadenas del polibutadieno en forma aleatoria. Reduciendo el intervalo de distribución del tamaño de las partículas [94].

Por ejemplo, los hules de marca SOLPRENETM presentan una distribución bimodal de peso molecular de polímeros lineales. Otros como los hules DIENETM presentan una distribución multimodal, también de polímeros lineales.

Por otro lado, la refractometría es usada para obtener la composición química de copolímeros. En los cuales, el incremento en el índice de refracción varía linealmente con las fracciones en peso de los componentes poliméricos [94]. Las constantes de proporcionalidad están relacionadas con los índices de refracción de los polímeros individuales y con de la cantidad utilizada de cada uno de ellos. Uno de los principales

problemas es la dispersión de la luz, causada por las partículas irregulares que permanecen en el copolímero.

La Resonancia Magnética Nuclear (NMR), proporciona datos sobre la estructura química de algún material. Las propiedades de relajación magnética de cada núcleo son determinadas por la naturaleza y la frecuencia del movimiento molecular de cadenas a nivel atómico. En una solución, donde el movimiento de cadenas es rápido, es posible obtener información estructural detallada de la cadena. Sin embargo, en estado sólido la resonancia está limitada por el campo dipolar local de cada núcleo.

La asignación de los picos, se hace de acuerdo al método de Santee [95]. En el caso de copolímeros de poliestireno y butadieno, se puede calcular la composición química, el contenido de poliestireno, así como el porcentaje de vinilo.

En la caracterización por $^1\text{H-NMR}$ de hule SBR de estructura al azar, fabricado por industrias Negromex, S. A. (Hules INSA) se encontraron los siguientes resultados [52]:

Peso molecular	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	(%) de poliestireno en bloque	% de vinilo
30 000	70	81.7	4.6
50 000	70	81.0	5.7
70 000	70	86.8	5.7
50 000	30	30.2	23.2
50 000	10	33.1	18.8

Tabla 2-7. Datos de $^1\text{H-NMR}$ para hules SBR de estructura al azar.

A los hules SBR de 50,000 unidades con inicio de reacción a 10 y 30°C , se les añadió (0.049 pph) de tetrahidrofurano.

En la tabla se puede observar que para hule SBR de 50,000 unidades, si aumenta la temperatura de inicio de reacción (de 10 a 70°C), aumenta el porcentaje de poliestireno, pero disminuye el porcentaje de vinilo.

CAPITULO III

OBTENCION Y CARACTERIZACION DE LAS MEZCLAS DE POLIESTIRENO+SBR

El desarrollo experimental tuvo las siguientes etapas:

- 1) Se prepararon 36 mezclas con diferentes contenidos de poliestireno y hule SBR, mediante extrusión e inyección no-reactiva. Esto con el fin de cuantificar los efectos de los hules SBR sobre el poliestireno.
- 2) Las mezclas de poliestireno y hule SBR, fueron caracterizadas por diferentes técnicas y comparadas a una muestra control (poliestireno sin SBR).

Las pruebas realizadas fueron :

- a) mecánicas: tensión, flexión, impacto Izod ranuado y microdureza.
- b) reológicas: índice de flujo en fundido (MFI).
- c) morfológicas: estudiadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- d) estructurales: mediante espectroscopías FT-Infrarroja y FT-Raman.
- e) térmicas: TGA y DSC.

- 3) Una vez encontradas las mezclas más resistentes al impacto, se procedió a irradiarlas y posteriormente evaluar los cambios en:

- a) la propiedad de impacto.
- b) la estructura química, mediante espectroscopías FT-Infrarroja y FT-Raman.
- c) su comportamiento térmico, mediante las técnicas de TGA y DSC.
- d) su morfología, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

- 4) Con base en el análisis morfológico mediante SEM, de ambos tipos de mezclas: las irradiadas y las no irradiadas: Se establecieron predicciones mediante la teoría de escalamiento y modelos teóricos para polímeros diseñados para soportar impacto.

3.1 OBTENCION DE LAS MEZCLAS

Se prepararon dos diferentes grupos de mezclas :

- a. 18 mezclas con 3, 5 y 10 % de hule SBR (Hules INSA) en una matriz rígida de poliestireno, denominada PS1 (PS, RESIRENETM). También una muestra sin hule SBR, tomada como control.
- b. 18 mezclas con 5, 10 y 13% de hule SBR (Hules INSA) en otra matriz rígida de poliestireno, denominada PS2. Además de una muestra sin hule SBR.

Respecto a los poliestirenos utilizados, se tiene que el PS1 es de medio impacto, con un contenido del 3% en peso de polibutadieno (hule medium-cis). El polibutadieno tuvo un peso molecular de $M_w=180,000$ g/mol. y fue añadido al poliestireno en forma de partículas tipo "salami".

Por otra parte, el poliestireno PS2 fue de alto impacto, con un mayor contenido de polibutadieno (8%) y mayor peso molecular ($M_w=220,000$ g/mol).

Para cuantificar el efecto del polibutadieno añadido en ambos poliestirenos, se tomó como referencia un *poliestireno cristal o de bajo impacto*, denominado PS, que no contiene ningún porcentaje de polibutadieno.

Para el caso de los hules, cabe mencionar en primer término que el intervalo entre 3 y 13% de contenido de hule SBR en las mezclas, es el manejado comercialmente para la fabricación de polímeros diseñados para soportar impacto. En segundo término, los hules fueron obtenidos por solución aniónica y tuvieron diferente:

1. Composición química
2. Macroestructura: Estrella SBS (de cuatro ramas), lineal SB y multibloque lineal SBSBS
3. Microestructura: con configuraciones *trans-1,4-*, *cis-1,4-* y *vinilo 1,2*.
4. Peso molecular promedio (en peso: M_w)

Como se describe en la tabla 3-1.

SBR (código)	Contenido de butadieno (% en peso)	Contenido de estireno (% en peso)	Macro estructura	Microestructura			Peso molecular	
				<i>trans-1,4-</i>	<i>cis-1,4-</i>	<i>vinilo 1,2</i>	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)
1 (E-70/30)	70	30	Estrella	53	34	13	210 000	183 000
2 (E-60/40)	60	40	Estrella	53	32	15	330 000	287 000
3 (L-75/25)	75	25	Lineal	53	37	10	110 000	98 000
4 (L-70/30)	70	30	Lineal	53	38	9	220 000	207 000
5 (L-60/40)	60	40	Lineal	53	38	9	330 000	313 000
6 (M-57/43)	57	43	Multibloque	53	34	13	180 000	162 000

Tabla 3-1. Características de los hules SBR utilizados.

Una vez elaborados los hules SBR, se secaron a 110°C por 12 horas, con la finalidad de eliminar la humedad. Luego se premezclaron con el poliestireno y aditivos, con el fin de lograr la homogeneización de la mezcla. Finalmente se realizó el proceso de extrusión, para lo cual, se decidió utilizar una extrusora con características de mezclado intensivo y dispersivo. Que no produjera degradación excesiva a los hules SBR, que son susceptibles de entrecruzarse o degradarse por rompimiento de cadena.

Para la extrusión se utilizó un equipo Rheomix Haake-Buchler (HBI) modelo 600. Consta de una extrusora doble husillo cónica contra-rotacional modelo TW-100, con un sistema de control de temperatura y velocidad de los husillos.

Las condiciones de extrusión fueron: velocidad rotacional del husillo de 75 rpm y las siguientes secciones de temperatura: zona 1: transporte de sólidos (190°C), zona 2: fundido (200°C), zona 3: bombeo (200°C) y zona 4: Dado (210°C).

Después del proceso de extrusión, los materiales resultantes fueron enfriados con agua. Posteriormente fueron inyectados en forma de pellets en una inyectora Negri-Bossi modelo NB-90 bajo las siguientes condiciones: presión de inyección de 9.6 MPa, perfil plano de temperatura de 200°C, velocidad de carga del material de 150 rpm y tiempo del ciclo de inyección de 70 segundos.

El material resultante se secó a 110°C por 12 horas y se procedió a moldearlos en forma de probetas para su caracterización mecánica.

Con la finalidad de facilitar el procesamiento y de evitar la degradación excesiva de los materiales, se utilizaron los siguientes aditivos:

Como antioxidantes:

1. BHT (DRESEN™)
2. Irganox 1010 (CIBA-GEIGY™)
3. Irganox 1076 (CIBA-GEIGY™)

Como lubricantes:

1. Loxamide
2. Estearato de magnesio (ALDRICH™).

Se emplearon las siguientes relaciones para cada aditivo usado: 0.2 pph de Irganox-1076 (0.2 gr de I-1076/100 gr de hule SBR), 0.2 pph de Irganox-1010, 10 pph de Loxamide y 3.0 pph de estearato de magnesio.

Durante el proceso de elaboración, se controlaron varios parámetros, por ejemplo el tamaño de las partículas de hule (de 1 a 10 µm de diámetro). Las partículas de diámetros mayores fueron reducidas mediante la técnica de mezclado intensivo.

Cabe mencionar que algunas veces se sugiere utilizar partículas de mayor diámetro, para obtener mezclas más resistentes al ataque de solventes. Situación que puede lograrse si se incrementa la concentración de hule.

Las composiciones de las mezclas son descritas en la tabla 3-2.

Experimento (código)	MEZCLA	Experimento (código)	MEZCLA
PS	100 % PS		
PS1	100 % PS1		
PS2	100 % PS2		
97(PS1)+3(E-70/30)	97% PS1 + 3% SBR-1		
97(PS1)+3(E-60/40)	97% PS1 + 3% SBR-2		
97(PS1)+3(L-75/25)	97% PS1 + 3% SBR-3		
97(PS1)+3(L-70/30)	97% PS1 + 3% SBR-4		
97(PS1)+3(L-60/40)	97% PS1 + 3% SBR-5		
97(PS1)+3(M-57/43)	97% PS1 + 3% SBR-6		
95(PS1)+5(E-70/30)	95% PS1 + 5% SBR-1	95(PS2)+5(E-70/30)	95% PS2 + 5% SBR-1
95(PS1)+5(E-60/40)	95% PS1 + 5% SBR-2	95(PS2)+5(E-60/40)	95% PS2 + 5% SBR-2
95(PS1)+5(L-75/25)	95% PS1 + 5% SBR-3	95(PS2)+5(L-75/25)	95% PS2 + 5% SBR-3
95(PS1)+5(L-70/30)	95% PS1 + 5% SBR-4	95(PS2)+5(L-70/30)	95% PS2 + 5% SBR-4
95(PS1)+5(L-60/40)	95% PS1 + 5% SBR-5	95(PS2)+5(L-60/40)	95% PS2 + 5% SBR-5
95(PS1)+5(M-57/43)	95% PS1 + 5% SBR-6	95(PS2)+5(M-57/43)	95% PS2 + 5% SBR-6
90(PS1)+10(E-70/30)	90% PS1 + 10% SBR-1	90(PS2)+10(E-70/30)	90% PS2 + 10% SBR-1
90(PS1)+10(E-60/40)	90% PS1 + 10% SBR-2	90(PS2)+10(E-60/40)	90% PS2 + 10% SBR-2
90(PS1)+10(L-75/25)	90% PS1 + 10% SBR-3	90(PS2)+10(L-75/25)	90% PS2 + 10% SBR-3
90(PS1)+10(L-70/30)	90% PS1 + 10% SBR-4	90(PS2)+10(L-70/30)	90% PS2 + 10% SBR-4
90(PS1)+10(L-60/40)	90% PS1 + 10% SBR-5	90(PS2)+10(L-60/40)	90% PS2 + 10% SBR-5
90(PS1)+10(M-57/43)	90% PS1 + 10% SBR-6	90(PS2)+10(M-57/43)	90% PS2 + 10% SBR-6
		87(PS2)+13(E-70/30)	87% PS2 + 13% SBR-1
		87(PS2)+13(E-60/40)	87% PS2 + 13% SBR-2
		87(PS2)+13(L-75/25)	87% PS2 + 13% SBR-3
		87(PS2)+13(L-70/30)	87% PS2 + 13% SBR-4
		87(PS2)+13(L-60/40)	87% PS2 + 13% SBR-5
		87(PS2)+13(M-57/43)	87% PS2 + 13% SBR-6

Tabla 3-2. Composición de las mezclas

Cada mezcla tiene un código adjudicado. Por ejemplo, la mezcla con código 97(PS1)+3(E-70/30) significa que fue hecha con 97% de poliestireno PS1 y 3% de SBR. Siendo el hule de estructura química estrella (E) con un 70% de butadieno y 30% de estireno.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA LA CARACTERIZACION

3.2.1 Caracterización mecánica en: tensión, flexión, resistencia al impacto y microdureza

Resistencia mecánica a la tensión

En general los HIPS alcanzan deformaciones relativamente altas antes de producirse la fractura. Esto debido a la presencia de las partículas de hule, las cuales en términos generales:

1. Aceleran la cedencia del material al actuar como concentradores de esfuerzos. Situación que da inicio a la deformación de la matriz.
2. Tienen la capacidad de deformarse con la matriz y por lo tanto distribuir esfuerzos en todo el material.
3. Algunas veces responden al esfuerzo aplicado, cavitando y aumentando en volumen, permitiendo que la deformación de la matriz aumente.
4. En su estado cavitado y expandido, estabilizan el polímero, produciendo corte en el esfuerzo aplicado.

En términos generales, la prueba de tensión sirve para determinar los esfuerzos que son capaces de soportar los HIPS, cuando se ven sometidos a una fuerza de tensión. Los esfuerzos más importantes son: el esfuerzo de cedencia (F-S) y el esfuerzo de ruptura (F-R). Además, para cada esfuerzo corresponde una elongación, es decir, que tanto se ha deformado el material hasta ese momento. Siendo éstas, la elongación de cedencia (L-S) y la elongación a la ruptura (L-R).

Otro parámetro de importancia que se obtiene mediante esta prueba es el *módulo elástico en tensión*, que cuantifica la resistencia de los HIPS a la deformación mecánica, en el límite de una deformación infinitesimal pequeña.

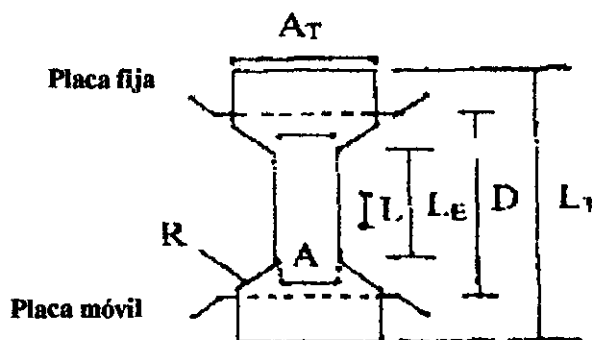
En la presente investigación, para realizar la prueba de tensión se utilizó un Dinamómetro Zwick modelo 1445. Para la prueba se emplearon probetas con dimensiones de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM procedimiento D638 (figura 3-1).

El equipo consta de una placas fija y otra móvil, con mordazas. Las probetas se colocaron verticalmente entre las dos mordazas, con una separación de dos pulgadas. La velocidad de descenso fue de 0.2 pulgadas/minuto, hasta llegar a la ruptura de la probeta.

El valor de la elongación se calculó mediante:

$$\% \text{Elongación} = \frac{\Delta L}{L_{\text{inicial}}} * 10 \% \quad (1)$$

Mientras que el área transversal (A_t) de: $A_t = A * E$ (2), donde A es el ancho y E el espesor de la probeta.



A_T	Ancho total de la probeta	(0.75 ± 0.25 pulg.)
A	Ancho de la parte estrecha de la probeta	(0.5 ± 0.02 pulg.)
R	Radio del cambio de anchura	(3.00 ± 0.04 pulg.)
L	Longitud de medición	(2.00 ± 0.01 pulg.)
L_E	Longitud de la sección estrecha	(2.25 ± 0.02 pulg.)
D	Distancia entre las mordazas	(4.5 ± 0.2 pulg.)
L_T	Longitud total de la probeta	(no máxima)
E	Espesor	(0.13 ± 0.02 pulg.)

Figura 3-1. Características de las probetas para la prueba de tensión

Los esfuerzos (τ), se calcularon de:

$$\tau = F/A_t \quad (3)$$

donde F es la fuerza registrada por el equipo. El cálculo del módulo elástico de Young (E) se determinó de la zona lineal entre los valores fijados como límites inferior y superior: 17 y 30 Lb_f, respectivamente.

$$E = \frac{\tau}{\delta} = \frac{\Delta F/A_t}{\Delta L/A_t} \quad (4)$$

Las condiciones de pretratamiento de las probetas fueron de 23±2°C y 50±5%, de humedad relativa por 40 horas.

Resistencia mecánica a la flexión

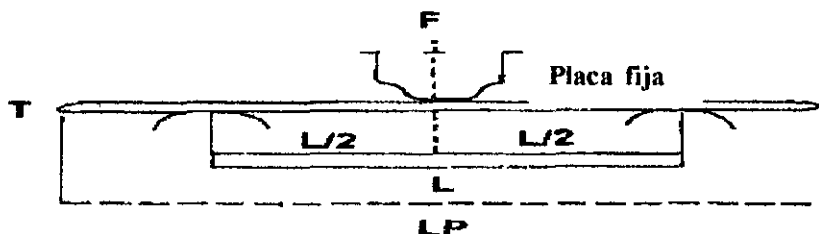
Con la flexión se miden las fuerzas que son capaces de soportar los HIPS cuando se someten a un esfuerzo externo, producto de una combinación de esfuerzos de tensión y compresión.

Los resultados se reportan en términos de: la fuerza máxima que soporta el material F , la cual permite obtener el esfuerzo máximo $F-B$. También se reportan los correspondientes valores de elongación $L-B$ y los de elongación a la ruptura $L-R$.

Por otra parte, el *módulo elástico en flexión*, cuantifica la resistencia de los HIPS a la deformación mecánica, en el límite de una deformación infinitesimal pequeña.

Para realizar la prueba de flexión se utilizó un Dinamómetro Zwick modelo 1445 de acuerdo a la norma ASTM procedimiento D790.

El equipo consta de una placa móvil con dos soportes horizontales (separados dos pulgadas) y una placa fija que tiene una “nariz”, colocada en el punto intermedio de los soportes (figura 3-2).



F	Fuerza aplicada (Lbf)	
T	Espesor de la probeta	(0.13 ± 0.02 pulg.)
L	Separación de los soportes	(2.0 ± 0.02 pulg.)
LP	Longitud de medición	(2.5 ± 0.02 pulg.)

Figura 3-2. Características de las probetas para la prueba de flexión

Las probetas fueron colocadas horizontalmente entre los soportes. La prueba se inicia haciendo subir la placa móvil a una velocidad constante de 0.05 pulgadas/minuto. Luego la probeta se empieza a deformar y es posible obtener el valor del esfuerzo en el punto de cedencia.

Las condiciones de pretratamiento de las probetas fueron de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa por 40 horas. Los valores de: elongación, área transversal, esfuerzos y módulo de Young se calcularon utilizando las ecuaciones 1 a la 4.

Resistencia al impacto Izod ranurado

La prueba fue evaluada en un impactómetro Tinius-Olsen modelo 66, de acuerdo a la norma ASTM procedimiento D256. El equipo consta de un soporte para probetas, de un péndulo con pesas para golpear a la probeta y una escala donde se indica la energía que se requiere para fracturar el material.

Se emplearon probetas de (2.5x0.5x0.5) pulgadas y de (2.5x0.5x0.125) pulgadas, las cuales se acondicionaron a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y a $50 \pm 5\%$ de humedad relativa por 40 horas. Posteriormente se ranuraron en su centro, haciendo un ángulo de $22.5 \pm 0.5^{\circ}$ con una profundidad de 0.1 pulgadas.

La probeta se colocó en el soporte con la ranura viendo al frente del péndulo. A continuación el péndulo se soltó desde su base para lograr la ruptura del material.

La escala del equipo reporta el impacto en unidades de energía (Kg_f/cm), por lo que se requiere hacer una conversión a (J/m) y dividirlo por el espesor de la probeta usada (0.5 ó 0.125 pulgadas).

Se realizaron diez experimento para las pruebas de resistencia a la tensión, a la flexión y al impacto. Se excluyeron los valores máximo y mínimo para obtener el promedio.

Microdureza

La indentación fue evaluada en un microdurómetro Matsuzawa modelo MHT2, bajo una carga constante de 10 gramos durante 15 segundos. El indentador produce un área de forma piramidal con un ángulo de 136° entre las caras opuestas.

3.2.2 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las probetas fueron sumergidas en una solución al 2% de OsO_4 (tetraóxido de osmio) por 48 horas. Después se enfriaron en nitrógeno líquido por media hora, para proceder a cortarlas en secciones delgadas. Para el corte se utilizó un microtomo marca RMC modelo MT 6000-XL con cuchillas de diamante, que produce cortes uniformes hasta de $0.04 \mu\text{m}$ de espesor.

Las muestras fueron cortadas en forma de pirámide y después recubiertas con carbón (típicamente una capa 3 a 10 nm) en una cámara de vacío (marca E.F. Fullam) a 50 millitorrs. Tanto la capa de carbón como la pintura de plata, utilizada para pegar la muestra al portamuestras, disminuyen los efectos de carga electrostática [15].

Finalmente las superficies fueron observadas por microscopía electrónica de barrido, en un microscopio marca JEOL modelo JSM-5200, en el modo de electrones secundarios a 25 KeV.

3.2.3 Caracterización reológica mediante el índice de flujo en fundido (MFI)

La medición del índice de flujo en fundido (MFI) permite cuantificar la procesabilidad del material y conocer la información sobre el peso molecular. Se realiza de acuerdo a la norma ASTM procedimiento D1238.

El equipo de medición se denomina plastómetro. Consta de un barril perforado y un émbolo del diámetro de la perforación. En la parte superior del barril se tiene una pequeña base, desde donde se ejerce la fuerza sobre el material fundido. En la parte inferior (sección de *dado*) se encuentra un dispositivo para controlar la temperatura.

Para la prueba se utilizó un plastómetro Tinius-Olsen modelo UE478. Primero se seleccionó la condición G, que consiste en calentar el barril a 200°C . Después se metió el material en forma de pellets, hasta alcanzar su fundición. Finalmente se ejerció una fuerza

con una pesa de 5.0 kg para sacar el material. El resultado de esta prueba es la cantidad en gramos de material que fluye por cada 10 minutos.

Cabe mencionar que los pellets fueron del material obtenido por extrusión. Estos primero se secaron a 110°C por 12 horas para eliminar la humedad y después se hicieron pellets.

3.2.4 Caracterización mediante espectroscopías FT-infrarroja y FT-Raman

Amabas espectroscopías fueron llevadas a cabo en un espectrómetro FT-IR/FT-Raman NICOLET, modelo 910. El cual está equipado con un láser de Vanadato de Ytrio-Neodimio (Nd : YV 04), que emite a 1064 nm. El intervalo espectral va de 100 a 3400cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . Todas las mediciones fueron realizadas con el láser incidiendo paralela y perpendicularmente a la superficie de las muestras, con el fin de obtener datos adicionales para estudios de anisotropía.

Para el estudio de las muestras, se recomienda por un lado, obtener el espectro en el intervalo de 5000 - 666 cm^{-1} y complementarlo con información de la región de infrarrojo-lejano (arriba de 50 cm^{-1}). Por otro, se recomiendan varias técnicas de preparación de muestras. Entre las que se encuentran:

- a. El moldeado por compresión: se mezcla la muestra en polvo con KBr. De tal forma que se forme, ya sea un disco o una oblea muy delgada. Es la técnica más utilizada.
- b. Disolución de la muestra en algún solvente. Puede ser disulfuro de carbono ó tetracloroetileno.
- c. Disolución de la muestra en forma de película delgada (previamente cortada por microtomía) en algún solvente.

3.2.5 Caracterización térmica mediante TGA y DSC

El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en una termobalanza Dupont 910, conectada al sistema 2100 (Thermal Analysis Instruments). Las muestras tuvieron un peso de 20 mg y fueron analizadas en la termobalanza bajo las siguientes condiciones de operación: flujo de 100 ml/min de N_2 y una velocidad de calentamiento de 10°C/min . Se recorrió un intervalo de temperatura de 20 a 500°C (la incertidumbre de la termobalanza es de 0.1°C).

La temperatura de fundido y el calor de fusión fueron evaluados en un calorímetro diferencial de barrido Dupont 910. Bajo una atmósfera de N_2 y una velocidad de calentamiento de 10°C/min . En el intervalo de temperatura de 20 a 500°C , con una incertidumbre del 1% para el flujo de calor.

CAPITULO IV

RESULTADOS PARA LAS MEZCLAS DE POLIESTIRENO+SBR

4.1 MORFOLOGIA Y PROPIEDADES MECÁNICAS

4.1.1 Comportamiento mecánico en tensión

Los resultados de la prueba mecánica de tensión, son presentados en la tabla 4-1. Se muestran los esfuerzos de deformación inicial (F-S), de cedencia (F-B) y de ruptura (F-R). Las elongaciones correspondientes para cada esfuerzo también son presentadas: la de deformación inicial (L-S), la de cedencia (L-B) y la de ruptura (L-R). Finalmente, se presenta el módulo elástico en tensión (E-módulo-T) para cada una de las muestras.

código	F-S (MPa)	F-B (MPa)	F-R (MPa)	L-S (%)	L-B (%)	L-R (%)	E-Módulo-T (MPa)
PS	41.34	41.25	41.20	1.74	1.76	1.77	3540.3
PS1	30.04	30.06	28.94	1.39	1.46	30.93	3148.0
PS2	26.44	25.48	27.26	1.45	41.94	42.15	2350.0
PS1+3 (E-70/30)	27.59	27.73	26.34	1.38	1.50	34.24	2948.5
PS1+3 (E-60/40)	27.86	28.25	25.14	1.27	1.41	22.58	3116.9
PS1+3 (L-75/25)	26.94	28.17	25.96	1.19	1.38	41.76	3190.9
PS1+3 (L-70/30)	23.33	29.14	26.61	1.05	1.52	36.50	2857.1
PS1+3 (L-60/40)	29.59	29.87	28.30	1.40	1.59	34.50	3103.2
PS1+3 (M-57/43)	29.05	29.20	27.26	1.36	1.47	37.19	2980.5
PS1+5 (E-70/30)	26.00	26.28	25.47	1.34	1.54	41.65	2877.1
PS1+5 (E-60/40)	27.23	27.36	26.22	1.30	1.37	45.72	3004.6
PS1+5 (L-75/25)	4.40	27.06	24.69	0.18	1.40	45.55	2702.6
PS1+5 (L-70/30)	3.83	27.75	25.06	0.16	1.52	41.62	2693.2
PS1+5 (L-60/40)	4.81	28.91	26.86	0.19	1.67	40.90	2887.5
PS1+5 (M-57/43)	27.97	28.13	26.39	1.34	1.44	43.35	2855.0
PS1+10 (E-70/30)	23.50	24.03	23.45	1.32	1.67	42.72	2668.1
PS1+10 (E-60/40)	25.32	25.44	24.13	1.34	1.43	48.60	2460.4
PS1+10 (L-75/25)	6.11	23.83	22.15	0.42	1.68	53.90	2230.7
PS1+10 (L-70/30)	4.71	24.67	22.26	0.18	1.48	47.92	2647.2
PS1+10 (L-60/40)	4.50	25.84	23.55	0.21	1.75	41.84	2456.3
PS1+10 (M-57/43)	27.23	27.37	25.64	1.38	1.46	48.56	2470.3
PS2+5 (E-70/30)	23.55	24.87	24.79	1.39	50.34	50.69	2136.4
PS2+5 (E-60/40)	24.43	25.59	25.44	1.44	46.44	47.00	2372.0
PS2+5 (L-75/25)	25.68	26.17	25.71	1.60	41.26	41.73	1993.6
PS2+5 (L-70/30)	24.53	25.26	25.04	1.45	49.14	49.80	2344.6
PS2+5 (L-60/40)	24.88	25.75	25.55	1.46	44.56	42.43	2368.5
PS2+5 (M-57/43)	25.43	26.39	26.15	1.47	43.63	43.69	2402.9
PS2+10 (E-70/30)	21.53	22.04	21.72	1.39	54.17	49.39	2311.5
PS2+10 (E-60/40)	21.75	23.09	23.00	1.45	58.03	57.97	1825.1
PS2+10 (L-75/25)	6.11	22.17	21.68	0.27	48.69	49.82	1424.3
PS2+10 (L-70/30)	23.00	23.16	21.91	1.50	58.47	53.48	1993.0
PS2+10 (L-60/40)	23.42	23.74	22.98	1.48	53.02	49.77	2312.2
PS2+10 (M-57/43)	21.93	22.48	22.25	1.48	59.29	58.51	1613.4
PS2+13 (E-70/30)	20.73	21.71	21.66	1.59	60.66	60.99	1742.9
PS2+13 (E-60/40)	22.59	23.15	22.93	1.59	59.99	61.64	1732.2
PS2+13 (L-75/25)	4.56	19.91	19.00	0.34	56.63	57.41	1159.7
PS2+13 (L-70/30)	21.82	22.17	20.01	1.50	69.78	52.43	1784.6
PS2+13 (L-60/40)	22.63	22.81	21.67	1.48	61.94	54.86	2004.6
PS2+13 (M-57/43)	20.85	22.00	21.93	1.49	61.09	61.74	1683.4

Tabla 4-1. Propiedades en tensión de la mezclas

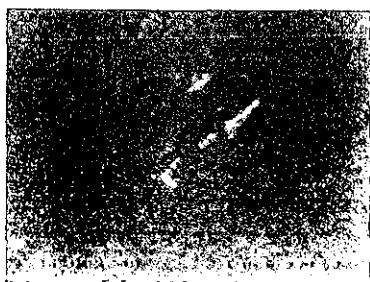
El análisis de los datos en tensión, se realizó con base en los siguientes parámetros:

- 1) Las diferentes matrices poliméricas: PS1 y PS2.
- 2) Los contenidos de hule SBR empleados en las mezclas.
- 3) Los contenidos de butadieno empleados en los hules SBR.
- 4) El peso molecular de cada uno de los hules SBR (tabla 3-1).

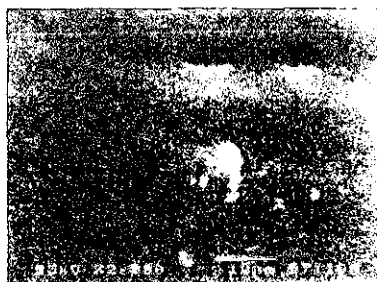
Análisis de las matrices poliméricas

En primera instancia, se encuentra que los valores del *esfuerzo de cedencia* tanto de la matriz poliestireno PS1 como los de la matriz poliestireno PS2 son menores que los de la matriz poliestireno PS. En términos de porcentaje, los valores de la matriz PS1 son 27.1% menores y los de la matriz PS2 son 38.2% menores.

Sin embargo, los valores de *elongación* son mayores para ambas matrices, tanto a la cedencia como a la ruptura, respecto a la matriz PS. Ambas características pueden atribuirse a la morfología de las matrices, mostrada a continuación.



Matriz PS



Matriz PS1



Matriz PS2

Los valores de elongación son mayores cuando existe mayor número de partículas. Esto es el caso de las matrices PS1 ó PS2. Se observa una superficie mucho más homogénea para la matriz poliestireno PS.

El valor de la elongación a la ruptura para la matriz PS fue de 1.77 %, valor muy inferior al alcanzado por la matriz PS1 de 30.93 % y por la matriz PS2 de 42.15%.

Finalmente, el valor del *módulo elástico en tensión* disminuyó un 11.0% para la matriz PS1 y un 33.6% para la matriz PS2, respecto a la matriz PS.

En general, las diferencias en la respuesta mecánica en *tensión* para las matrices poliméricas, obedecen a dos factores de suma importancia:

1. A la diferencia en el contenido de polibutadieno. Mayor para la matriz PS2 (8% en peso), respecto a la matriz PS1 (3% en peso).
2. A la diferencia de peso molecular. Mayor para la matriz PS2 ($M_w=220,000$ g/gmol), respecto a la matriz PS1 ($M_w=180,000$ g/gmol).

Análisis de las mezclas

Respecto a las matrices utilizadas, se encuentra que los valores del *esfuerzo de cedencia* son mayores para las mezclas que utilizaron a la matriz PS1 (figuras 4-1 y 4-2).

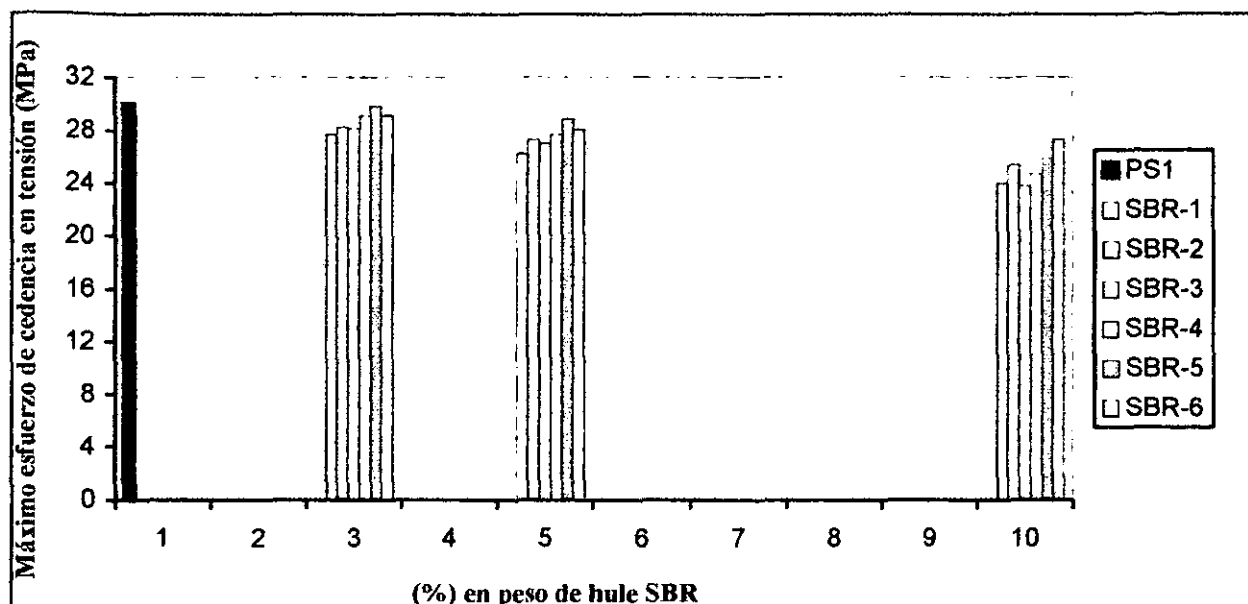


Fig. 4-1. Máximo esfuerzo de cedencia en tensión *vs* (% en peso de hule SBR), para las mezclas que utilizaron la matriz poliestireno PS1.

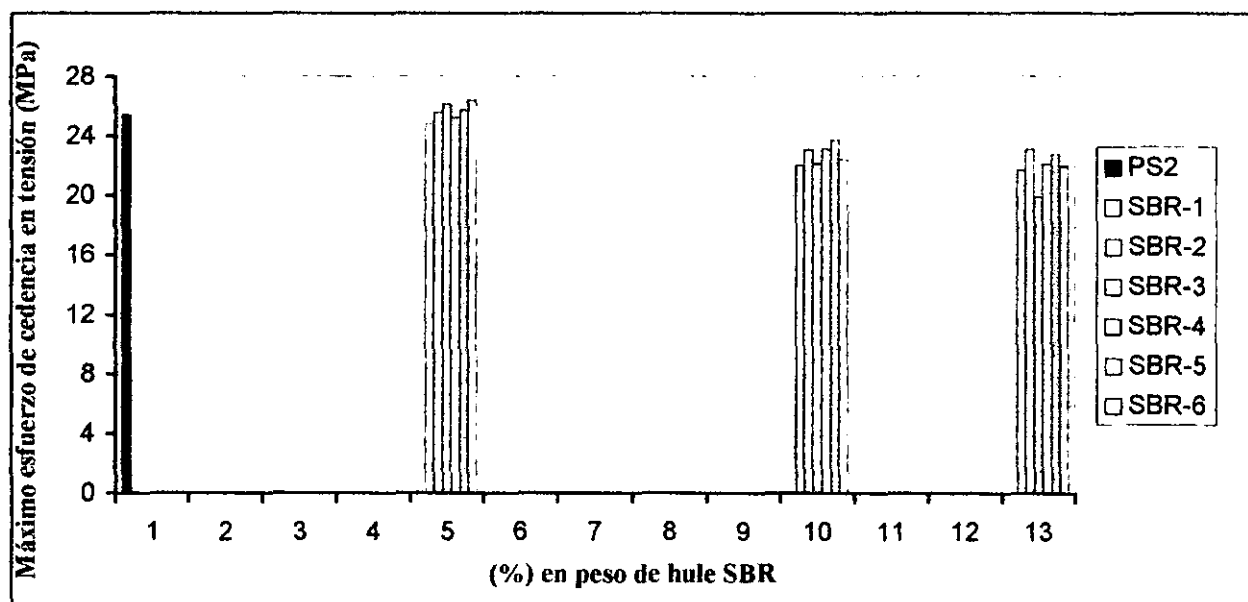


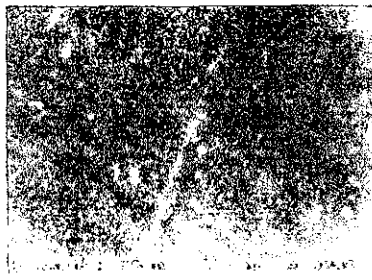
Fig. 4-2. Máximo esfuerzo de cedencia en tensión *vs* (% en peso de hule SBR), para las mezclas que utilizaron la matriz poliestireno PS2.

Ahora bien, tomando como referencia el valor obtenido para la matriz PS, de 41.25 MPa. Se realizó la siguiente tabla, que contiene los *porcentajes de disminución* de cada una de las mezclas.

	Mezcla					
	PS1			PS2		
	3 %	5 %	10 %	5 %	10 %	13 %
SBR-1 (E-70/30)	- 32.7	- 36.2	- 41.7	- 39.7	- 46.5	- 47.3
SBR-2 (E-60/40)	- 31.5	- 33.6	- 38.3	- 37.9	- 44.0	- 43.8
SBR-3 (L-75/25)	- 31.7	- 34.4	- 42.2	- 36.5	- 46.2	- 51.7
SBR-4 (L-70/30)	- 29.3	- 32.7	- 40.1	- 38.7	- 43.8	- 46.2
SBR-5 (L-60/40)	- 27.5	- 29.9	- 37.3	- 37.5	- 42.4	- 44.7
SBR-6 (M-57/43)	- 29.2	- 31.8	- 33.6	- 36.0	- 45.5	- 46.6

Tabla 4-2. Porcentaje de disminución del *esfuerzo de cedencia en tensión* de las mezclas, respecto a la matriz PS.

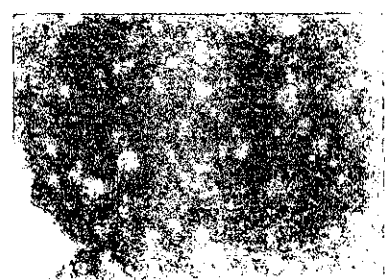
Conforme al contenido de hule SBR empleado en ambos tipos de mezclas. Se encuentra que conforme aumenta el contenido de hule SBR, los valores del *esfuerzo a la cedencia* disminuyen para todas las mezclas. Este comportamiento puede ser explicado en términos de la morfología presentada por las mezclas, mostradas a continuación.



Mezcla de 97%PS1+3% SBR-4

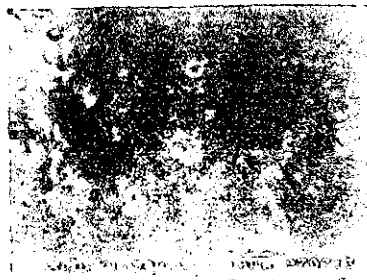


Mezcla de 95%PS1+5% SBR-4

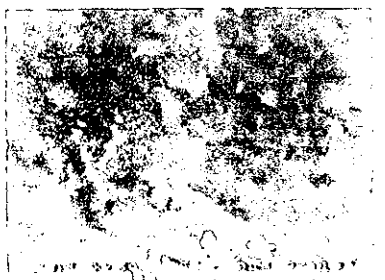


Mezcla de 90%PS1+10% SBR-4

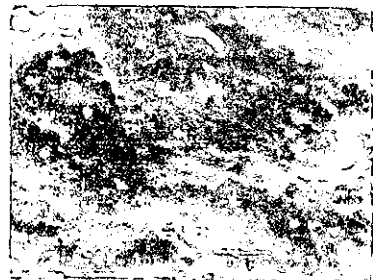
Se observa que la disminución de los esfuerzos de cedencia se deben al mayor número de partículas, con formas y diámetros diversos. Lo mismo sucede para las mezclas que utilizan la matriz PS2.



Mezcla de 95%PS2+5% SBR-4



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-4



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-4

El hecho de que los valores del esfuerzo de cedencia sean menores para las mezclas que utilizan la matriz PS2, se debe a que existe un mayor número de partículas en las mezclas.

Los *porcentajes* más bajos de los esfuerzos de cedencia fueron del 51.7% (19.91 MPa) cuando se utiliza la matriz PS2 y de 42.2% (23.83 MPa) cuando se utiliza la matriz PS1. Ambos, respecto a la matriz PS (41.25 MPa).

Finalmente, respecto a las características de los hules SBR (tabla 3-1):

1. Tanto para la macroestructura estrella como para la lineal, los valores del *esfuerzo a la cedencia* disminuyen conforme aumenta el contenido de butadieno ó bien disminuye el peso molecular.
2. A pesar de que la macroestructura multibloque (SBR-6), tiene el menor contenido de butadieno (57%), sus valores son mayores a los de la macroestructura lineal con el 60% de butadieno (SBR-5). En algunos casos, también mayores a los de la macroestructura estrella con el 60% de butadieno (SBR-2).

Bajo un tratamiento similar, se detalla a continuación el análisis de la *elongación a la cedencia en tensión* para ambos tipos de mezcla.

Tomando como referencia el valor de 1.76% de *elongación a la cedencia* para la matriz PS, se realizó la siguiente tabla. Contiene los *porcentajes de disminución y aumento* de cada una de las mezclas.

	Mezcla					
	PS1			PS2		
	3 %	5 %	10 %	5 %	10 %	13 %
SBR-1 (E-70/30)	-14.7	-12.5	-5.1	+2860.2	+3077.8	+3446.5
SBR-2 (E-60/40)	-19.8	-22.1	-18.7	+2638.6	+3297.1	+3408.5
SBR-3 (L-75/25)	-21.5	-20.4	-4.5	+2344.3	+2766.4	+3217.6
SBR-4 (L-70/30)	-13.6	-13.6	-15.9	+2792.0	+3322.1	+3964.7
SBR-5 (L-60/40)	-9.6	-5.1	-0.5	+2531.8	+3012.5	+3519.3
SBR-6 (M-57/43)	-16.4	-18.1	-17.0	+2478.9	+3368.7	+3471.0

Tabla 4-3. Porcentaje de disminución y aumento, de *elongación a la cedencia* de las mezclas, respecto a la matriz PS

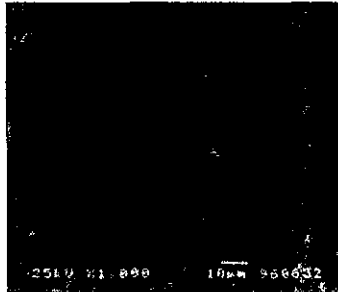
En primera instancia, se encuentran dos situaciones diferentes. Por un lado, los valores son menores cuando se utiliza la matriz PS1 y por otro, son mucho mayores cuando se utiliza la matriz PS2.

Conforme a los porcentajes de hule SBR utilizados, se pueden observar dos casos. En el primero, para las mezclas que utilizaron a la matriz PS2 conforme aumenta el contenido de hule SBR, el valor de *elongación a la cedencia* aumenta. En el segundo caso, para las mezclas que utilizaron a la matriz PS1 conforme aumenta el contenido de hule SBR los valores de la *elongación a la cedencia* son muy variados.

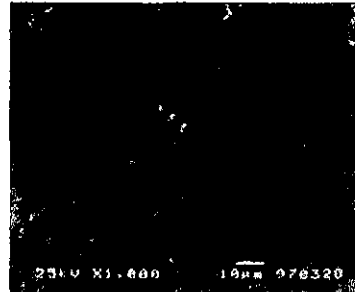
Por un lado, el porcentaje máximo (3964.6%), se alcanza para la mezcla con 13% de hule SBR-4. Por otro, el porcentaje mínimo (-22.1%) se alcanza para la mezcla con 5% de hule SBR-2.

Finalmente, de acuerdo a las características de los hules SBR, se observa que:

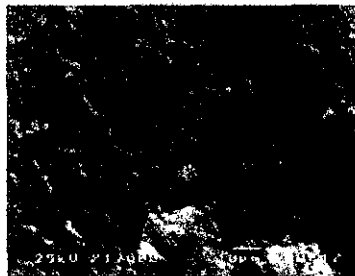
1. Para la macroestructura estrella, si aumenta el contenido de butadieno ó bien disminuye el peso molecular, la *elongación a la cedencia* aumenta, para ambos tipos de mezclas (con PS1 ó con PS2).



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-1



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-2



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-1

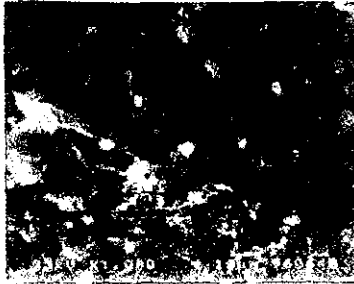


Mezcla de 87%PS2+13% SBR-2

En las fotomicrografías de las mezclas que utilizan al poliestireno PS1, se observa una superficie más homogénea que las mezclas que utilizan al poliestireno PS2. Esta comparación sirve de base para la explicación de los cambios de régimen en los valores de *elongación a la cedencia*. Es decir los valores son mayores cuando existe una mayor polidispersidad de partículas, de formas y diámetros distintos.

2. Para la macroestructura lineal, existen dos comportamientos diferentes. Para el primero, cuando se utiliza la matriz PS1, conforme aumenta el contenido de butadieno la *elongación a la cedencia* disminuye. Para el segundo, cuando se utiliza la matriz PS2 existe un valor máximo para un contenido del 70% de butadieno, valor que disminuye para los otros dos contenidos 75% y 60%.

Para el caso de mezclas que utilizan la matriz PS1, el comportamiento que señala que conforme aumenta el contenido de butadieno la *elongación a la cedencia* disminuye. Es decir de 60% a 75%, correspondientes a los hules de SBR-5 al SBR-3. Dicho comportamiento se debe a que las superficies de las mezclas se vuelven menos homogéneas. Es decir, el número de partículas va aumentando conforme lo hace el contenido de butadieno.



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-3

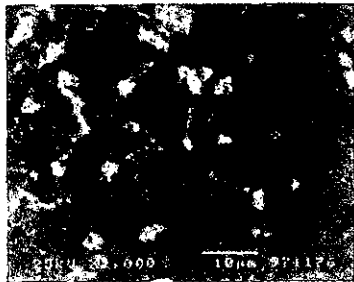


Mezcla de 90%PS1+10% SBR-4



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-5

Para el caso de mezclas que utilizan la matriz PS2, no se cumple que conforme aumenta el contenido de butadieno la *elongación a la cedencia* disminuye. En este caso existe un valor máximo de la *elongación a la cedencia* cuando se tiene contenido del 70% de butadieno (SBR-4). En las fotomicrografías de éste tipo de mezclas, se observa que la máxima *elongación a la cedencia* se logra cuando casi todas las partículas tienen diámetros de la misma magnitud. Lo que no sucede para las mezclas con una contenido de butadieno de 60% (SBR-5) ó de 75% (SBR-3).



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-3



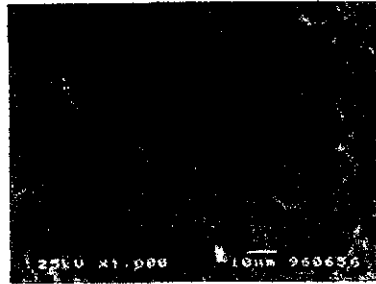
Mezcla de 87%PS2+13% SBR-4



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-5

También en las fotomicrografías se puede observar, que en las mezclas con poliestireno PS1 existe mayor número de partículas y con diámetros muy variados, que para las mezclas con poliestireno PS2. Se puede asumir ésta característica entre ambos tipos de mezclas, para explicar los cambios de régimen en los valores de *elongación a la cedencia*. Es decir, los valores son mayores cuando se tiene una mayor uniformidad de diámetros.

3. Para la macroestructura multibloque (SBR-6), existen también dos comportamientos diferentes. Cuando se utiliza la matriz PS1 los valores son mayores a los de la macroestructura lineal o estrella, ambas con el 70% de butadieno. Pero cuando se utiliza la matriz PS2, sus valores sólo son mayores que los de la macroestructura lineal con el 75% de butadieno (SBR-3).



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-6



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-6

Al igual que en las mezclas con hule estrella, las superficies de las mezclas con poliestireno PS1, son más homogénea que las mezclas con poliestireno PS2. En este sentido, los cambios de régimen en los valores de *elongación a la cedencia*, cuando se comparan ambos tipos de mezclas. Se deben al mayor número de partículas, de formas y diámetros distintos, que existen en las mezclas con poliestireno PS2.

Una vez analizados los resultados de la *elongación a la cedencia*, se procede a evaluar los resultados de la *elongación a la ruptura*. Con base en el valor de referencia de 1.77% para la matriz PS, en la siguiente tabla se presentan los *porcentajes de aumento* de cada una de las mezclas.

	Mezcla					
	PS1			PS2		
	3 %	5 %	10 %	5 %	10 %	13 %
SBR-1 (E-70/30)	+1934.4	+2353.1	+2413.5	+2860.2	+2790.3	+3445.7
SBR-2 (E-60/40)	+1275.7	+2583.0	+2745.7	+2638.6	+3275.1	+3482.4
SBR-3 (L-75/25)	+2359.3	+2573.4	+3045.1	+2344.3	+2814.6	+3243.5
SBR-4 (L-70/30)	+2062.1	+2351.4	+2707.3	+2792.0	+3021.4	+2962.1
SBR-5 (L-60/40)	+1949.1	+2310.7	+2363.8	+2531.8	+2811.8	+3099.4
SBR-6 (M-57/43)	+2101.1	+2449.1	+2743.5	+2478.9	+3305.6	+3488.1

Tabla 4-4. Porcentajes de aumento, de *elongación a la ruptura* de las mezclas, respecto a la matriz PS.

En primera instancia, los valores de *elongación a la ruptura* son mayores para las mezclas que utilizaron la matriz PS2.

Se observa también, que conforme aumenta el contenido de hule SBR los valores de *elongación a la ruptura* aumentan, para ambos tipos de mezclas (con PS1 y PS2). Esto puede observarse en las siguientes figuras.



Mezcla de 97%PS1+3% SBR-3



Mezcla de 95%PS1+5% SBR-3



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-3

En éstas mezclas que utilizan la matriz PS1, se alcanzan los valores más altos de *elongación a la ruptura* (3045.1%), con el mayor contenido de hule y los valores más bajos (1275.7%), con el menor contenido de hule. En términos generales, la *elongación a la ruptura* depende del aumento en el contenido de hule, si en la mezcla existen pocas partículas dispersas el material se fracturará más rápido que cuando existe un mayor número de partículas.

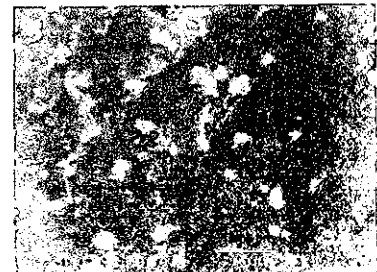
Para las mezclas que utilizan la matriz PS2, se alcanzan los valores más altos de *elongación a la ruptura* (3488.1%), con el mayor contenido de hule y los valores más bajos (2344.3%), con el menor contenido de hule. Esto puede observarse en las siguientes figuras.



Mezcla de 95%PS2+5% SBR-3



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-3



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-3

En éstas mezclas, la *elongación a la ruptura* depende del aumento en el contenido de hule, al igual que en mezclas que utilizan la matriz PS1, si en la mezcla existen pocas partículas dispersas, el material se fracturará más rápido que cuando existe un mayor número de partículas. Si se comparan ambos tipos mezclas, se observa un mayor número de partículas para las que utilizan la matriz PS2, por lo que soportan mayor *elongación a la ruptura*.

Conforme a las características de los hules SBR, se obtuvieron los siguientes resultados:

1. Para la macroestructura estrella, si aumenta el contenido de butadieno ó disminuye el peso molecular la *elongación a la ruptura* disminuye, para ambos tipos de mezclas. Este comportamiento es completamente opuesto al de *elongación a la cedencia*.
2. Para la macroestructura lineal, existen dos comportamientos diferentes. En el primero, cuando se utiliza la matriz PS1, los valores de *elongación a la ruptura* aumentan conforme aumenta el contenido de butadieno (comportamiento opuesto al de *elongación a la cedencia*). En el

segundo, cuando se utiliza la matriz PS2 existe un valor máximo para un contenido del 70% de butadieno (SBR-4). Este es un comportamiento similar al de *elongación a la cedencia*.

- Para la macroestructura multibloque, existen también dos comportamientos diferentes. Cuando se utiliza la matriz PS1 los valores son mayores a los de macroestructura lineal o a los de estrella (resultados similares a los obtenidos para la *elongación a la cedencia*). Pero cuando se utiliza la matriz PS2, los valores son sólo mayores que los de la macroestructura lineal con el 75% de butadieno (SBR-3).

Finalmente, en la siguiente tabla se presenta la variación de los resultados para el *módulo elástico en tensión*, respecto a la matriz PS.

	Mezcla					
	PS1			PS2		
	3 %	5 %	10 %	5 %	10 %	13 %
SBR-1 (E-70/30)	-16.7	-18.7	-24.6	-39.6	-34.7	-50.7
SBR-2 (E-60/40)	-11.9	-15.1	-30.5	-33.0	-48.4	-51.0
SBR-3 (L-75/25)	-9.8	-23.6	-36.9	-43.6	-59.7	-67.2
SBR-4 (L-70/30)	-19.2	-23.9	-25.2	-33.7	-43.7	-49.5
SBR-5 (L-60/40)	-12.3	-18.4	-30.6	-33.0	-34.6	-43.3
SBR-6 (M-57/43)	-15.8	-19.3	-30.2	-32.1	-54.4	-52.4

Tabla 4-5. Porcentaje de disminución, del *módulo elástico en tensión* de las mezclas, respecto a la matriz PS.

En primera instancia, se observa que los valores son mayores para las mezclas que utilizaron la matriz PS1 (figuras 4-3 y 4-4).

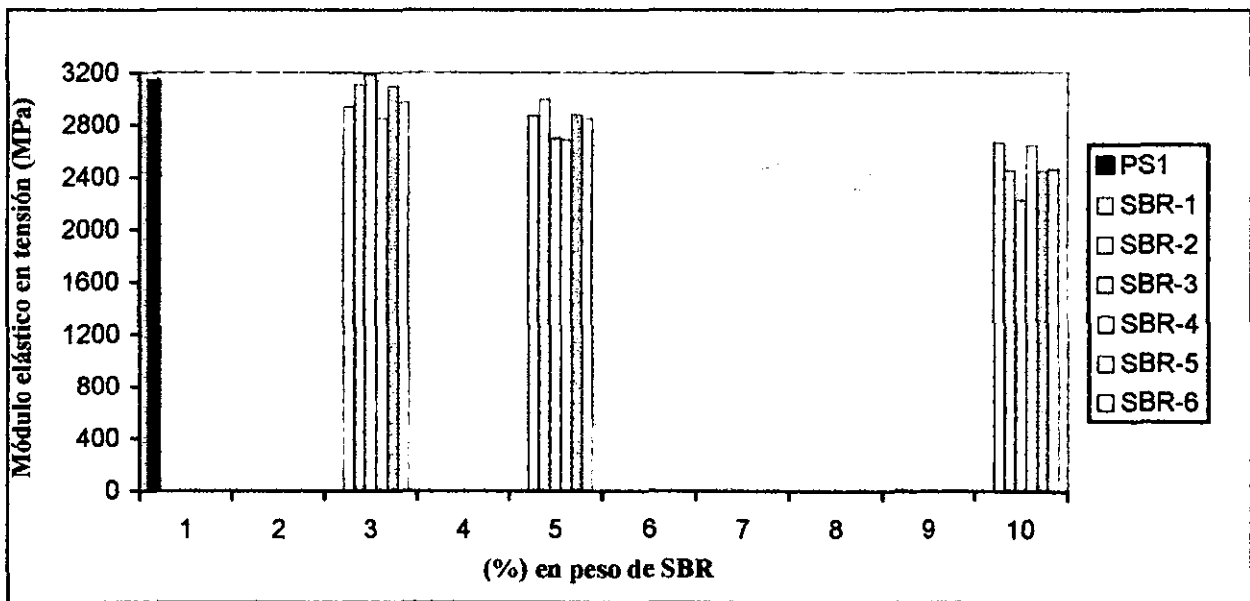


Fig. 4-3. Módulo elástico en tensión vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz poliestirenoPS1.

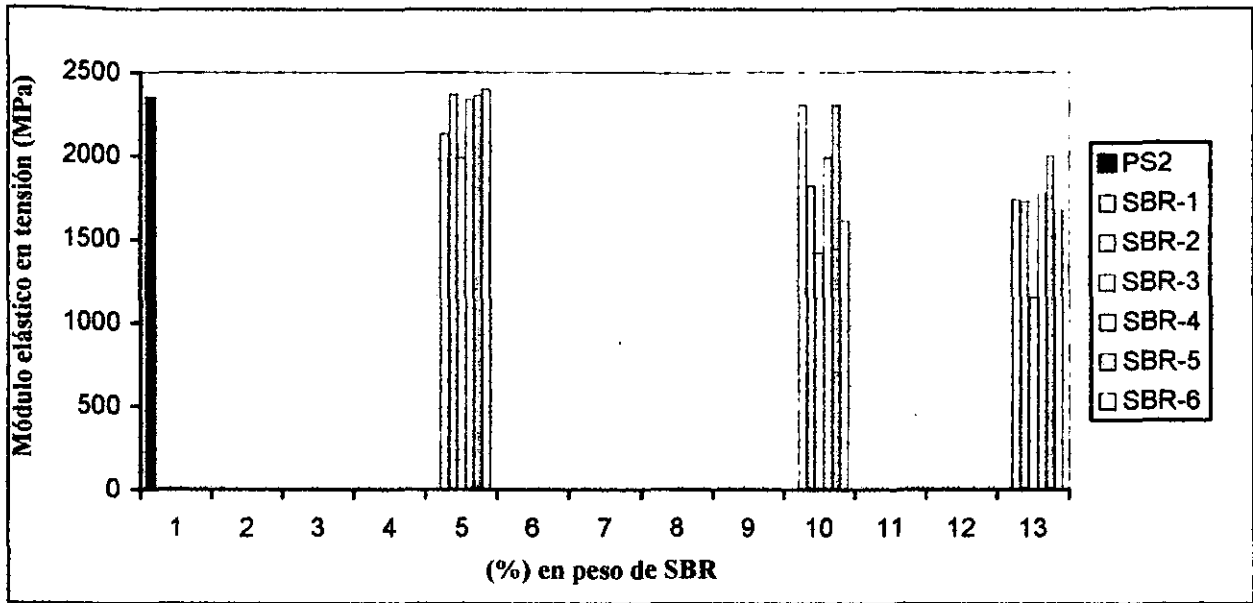


Fig. 4-4. Módulo elástico en tensión vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz poliestireno PS2.

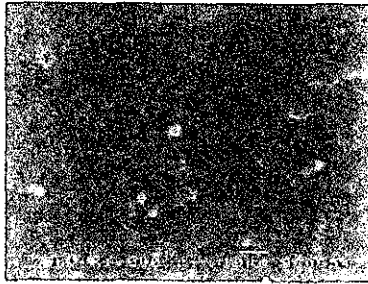
Se observa en ambas figuras que conforme aumenta el contenido de hule SBR, los valores del *módulo elástico en tensión* disminuyen.

Los valores más bajos son de un 67.2% (1159.7 MPa) cuando se utiliza la matriz PS2 y de un 36.9% (2230.7 MPa) cuando se utiliza la matriz PS1. Ambos porcentajes fueron obtenidos para las mezclas con el mayor contenido de hule [10% (PS1) y 13% (PS2)] que utilizaron el hule SBR-3. Por el contrario, los valores más altos fueron obtenidos para las mezclas con el menor contenido de hule SBR [3% (PS1) y 5% (PS2)] que utilizaron el hule SBR-3 (para la matriz PS1) ó el hule SBR-6 (para la matriz PS2).

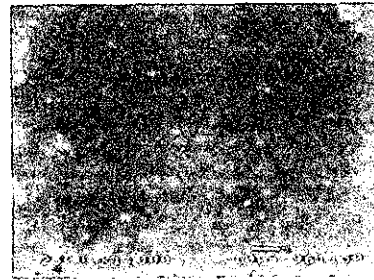
Conforme a las características de los hules SBR, los valores del *módulo elástico en tensión* muestran que:

1. Para la macroestructura estrella existen dos comportamientos diferentes. Por un lado, para bajos contenidos de hule SBR [3% (PS1) y 5% (PS2)] los valores disminuyen cuando aumenta el contenido de butadieno. Por otro lado, para altos contenidos de hule SBR [10% (PS1) y 13% (PS2)] los valores aumentan cuando aumenta el contenido de butadieno.

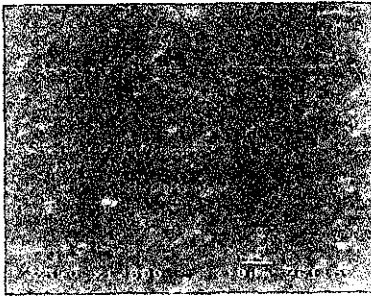
Los siguientes fotomicrografías muestran las superficies de las mezclas con hule estrella y con los contenidos más bajos de hule. Esto para ambos tipos de mezclas, es decir las que utilizan la matriz PS1 o bien la matriz PS2.



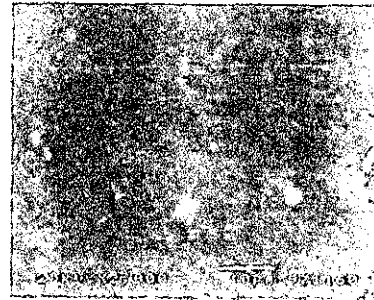
Mezcla de 97%PS1+3% SBR-1



Mezcla de 97%PS1+3% SBR-2



Mezcla de 95%PS2+5% SBR-1

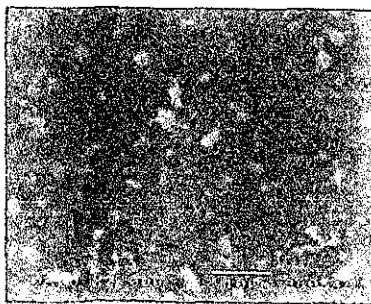


Mezcla de 95%PS2+5% SBR-2

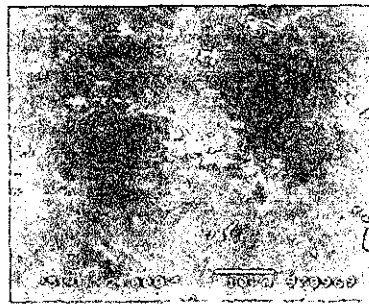
El hecho de que los valores del *módulo elástico en tensión* disminuyan en las mezclas con el menor contenido de hule, se debe a que aumenta el contenido de butadieno en los hules. Es decir de 60% (SBR-2) a 70% (SBR-1). Este aumento provoca que la superficie de las mezclas sea más homogénea.

- Para la macroestructura lineal, existen también dos comportamientos diferentes. Por un lado, para mezclas que utilizan la matriz PS1, los valores del *módulo elástico en tensión* toman un máximo para un 70% de butadieno y mínimos para los otros dos porcentajes (75% y 60%). Por otro lado, cuando se utiliza la matriz PS2, los valores disminuyen conforme aumenta el contenido de butadieno (de 60 a 75%) ó bien si el peso molecular disminuye (de 330,000 a 110,000).

Estos dos comportamientos pueden ser analizados en términos de la morfología de las mezclas. Se muestran primero, las mezclas que utilizan la matriz PS1.



Mezcla de 95%PS1+5% SBR-3



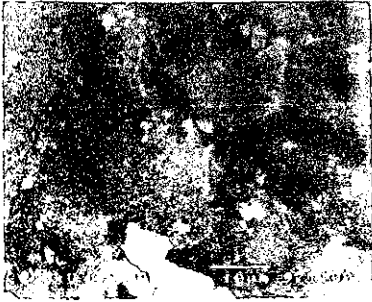
Mezcla de 95%PS1+5% SBR-4



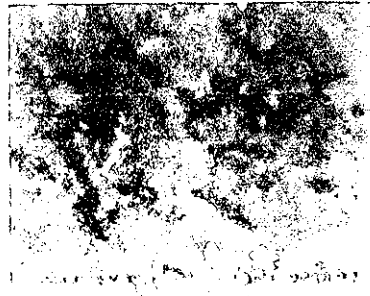
Mezcla de 95%PS1+5% SBR-5

En este caso, los valores más altos del *módulo elástico en tensión* logrados con un 70% de butadieno (SBR-4), se deben a una superficie con un número mayor de partículas con diámetros diversos. %. En términos generales, las superficies de éstas mezclas no son tan homogéneas como las superficies de las mezclas que contienen hules con porcentajes de butadieno del 75% ó del 60. como la de un contenido de 75% y no tan y mínimos para los otros dos porcentajes (75% y 60%).

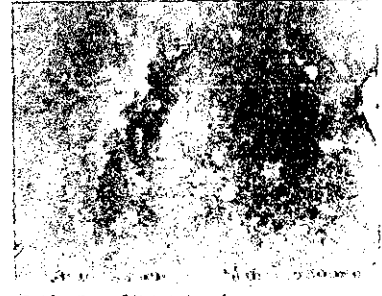
Para el caso de las mezclas que utilizan la matriz PS2, las fotomicrografías muestran el siguiente comportamiento.



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-3



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-4



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-5

En éstas mezclas, el hecho de que los valores del *módulo elástico en tensión* disminuyan conforme aumenta el contenido de butadieno, se debe a que el número de partículas aumenta. Es decir, el valor del módulo elástico más alto corresponde a las mezclas con hule SBR-3 (75% de butadieno). En éstas existen el mayor número de partículas.

- Los valores del *módulo elástico en tensión* para los hules con macroestructura multibloque, son mayores que los de los hules con macroestructura lineal, para ambos tipos de mezclas (con PS1 ó con PS2). Las siguientes figuras muestran las diferencias superficiales entre éste tipo de mezclas.



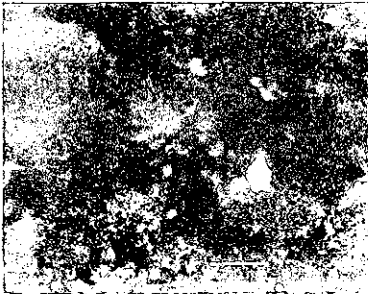
Mezcla de 95%PS1+5% SBR-3



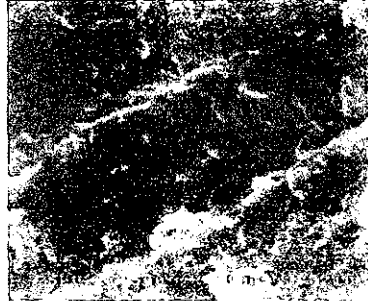
Mezcla de 95%PS1+5% SBR-6

En el caso de mezclas que utilizan la matriz PS1, existe mayor *módulo elástico en tensión* cuando hay mayor número de partículas y en general cuando la mezcla no es muy homogénea. Esto para mezclas que utilizan hule de macroestructura multibloque (SBR-6).

En las fotomicrografías para mezclas que utilizan la matriz PS2, el comportamiento es similar a las mezclas que utilizan la matriz PS1. Es decir, también el mayor *módulo elástico en tensión* se da cuando hay mayor número de partículas y en general cuando la mezcla no es muy homogénea. Esto es para las mezclas con hule multibloque (SBR-6).



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-5



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-6

Resumiendo, en términos generales:

1. *Los valores en tensión disminuyen cuando aumenta el contenido de hule SBR.* Por un lado, los valores más altos se dan con el menor contenido de hule y se utilizan, ya sea el hule SBR-5 (con la matriz PS1) ó el hule SBR-6 (con la matriz PS2). Por otro lado, los valores más bajos se dan en mezclas que utilizan el hule SBR-3, para ambos tipos de mezclas.
2. Los valores del *esfuerzo de cedencia* y *módulo elástico*, son mayores cuando se utiliza la matriz poliestireno PS1. Sin embargo, los valores de *elongación a la cedencia* son mayores cuando se utiliza el PS2.
3. Cuando aumenta el contenido de butadieno en los hules SBR ó disminuye el peso molecular disminuyen los valores de *esfuerzo de cedencia* (en las macroestructuras estrella y lineal) y de la *elongación a la cedencia* (en la macroestructura estrella). Comportamiento completamente diferente al de *elongación a la ruptura* en donde los valores aumentan conforme aumenta el contenido de butadieno.
4. Finalmente, los valores en tensión, para la macroestructura multibloque son la mayoría de las veces superiores a los de las macroestructuras lineal y estrella con contenidos de butadieno mayores o iguales al 60%.

4.1.2 Comportamiento mecánico en flexión

En la tabla 4-6, se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de flexión realizadas a las mezclas. Es posible observar, la fuerza máxima a la cedencia (F), la cual permite obtener el máximo esfuerzo de cedencia (F-B); los valores para la elongación a la cedencia (L-B) y a la ruptura (L-R), así como el módulo elástico en flexión (E-módulo-F).

La trayectoria de ruptura (f-R) para ésta clase de materiales sobrepasa la capacidad del equipo utilizado. Por lo que fue necesario fijarlo a 0.5 pulgadas. Los valores obtenidos en éste punto, fueron tomados como el punto de ruptura de cada material.

Mezcla (código)	F-B (MPa)	L-B (%)	L-R (%)	Módulo-F (MPa)
PS	90.78	3.93	3.94	2820.5
PS1	72.02	4.68	9.16	2861.9
PS2	62.49	5.33	9.01	2282.7
PS1+3 (E-70/30)	66.54	4.98	9.16	2553.3
PS1+3 (E-60/40)	63.29	4.49	9.16	2669.9
PS1+3 (L-75/25)	67.73	4.88	9.16	2676.0
PS1+3 (L-70/30)	64.15	4.42	9.13	2580.9
PS1+3 (L-60/40)	65.26	4.49	9.15	2621.5
PS1+3 (M-57/43)	65.40	3.85	9.08	2698.6
PS1+5 (E-70/30)	61.86	4.64	9.16	2587.0
PS1+5 (E-60/40)	60.19	4.88	9.16	2584.0
PS1+5 (L-75/25)	62.61	5.15	9.16	2522.6
PS1+5 (L-70/30)	60.45	3.74	9.12	2523.8
PS1+5 (L-60/40)	62.01	4.06	9.08	2524.7
PS1+5 (M-57/43)	64.27	4.48	9.15	2577.3
PS1+10 (E-70/30)	56.08	4.02	9.16	2352.3
PS1+10 (E-60/40)	54.71	3.89	9.08	2352.3
PS1+10 (L-75/25)	54.04	4.09	9.16	2272.3
PS1+10 (L-70/30)	58.54	4.17	9.16	2307.8
PS1+10 (L-60/40)	56.85	4.33	9.11	2334.8
PS1+10(M-57/43)	57.78	4.63	9.16	2397.8
PS2+5 (E-70/30)	56.25	5.72	9.01	2070.2
PS2+5 (E-60/40)	56.14	5.93	9.01	2067.6
PS2+5 (L-75/25)	55.55	4.87	9.16	1886.5
PS2+5 (L-70/30)	54.19	4.27	9.01	2065.3
PS2+5 (L-60/40)	56.56	5.36	9.01	2062.1
PS2+5 (M-57/43)	58.10	5.65	9.01	2088.8
PS2+10 (E-70/30)	49.13	5.15	9.00	1863.4
PS2+10 (E-60/40)	49.65	5.30	9.01	1826.2
PS2+10 (L-75/25)	49.47	4.59	9.08	1731.9
PS2+10 (L-70/30)	50.41	4.60	9.00	1910.2
PS2+10 (L-60/40)	54.25	5.17	9.00	1975.1
PS2+10(M-57/43)	50.88	5.30	9.08	1939.4
PS2+13 (E-70/30)	49.29	5.03	9.16	1661.3
PS2+13 (E-60/40)	51.36	4.66	9.08	1774.0
PS2+13 (L-75/25)	45.36	5.36	9.08	1687.0
PS2+13 (L-70/30)	48.60	4.21	9.01	1769.8
PS2+13 (L-60/40)	51.64	4.55	9.01	1871.9
PS2+13(M-57/43)	47.09	3.84	9.16	1654.7

Tabla 4-6. Propiedades en flexión de la mezclas

Bajo un tratamiento similar al llevado a cabo para los resultados en tensión de las mezclas. Se analizan los resultados para las *pruebas de flexión*, comparando en donde haya lugar con los resultados en tensión.

Conforme a los resultados de las *pruebas de flexión*, se observa en primera instancia que los valores son mayores para las mezclas que utilizaron la matriz PS1. Además en términos generales conforme aumenta el contenido de hule SBR en las mezclas los valores del *máximo esfuerzo de cedencia en flexión* disminuyen (fig. 4-5 y fig. 4-6).

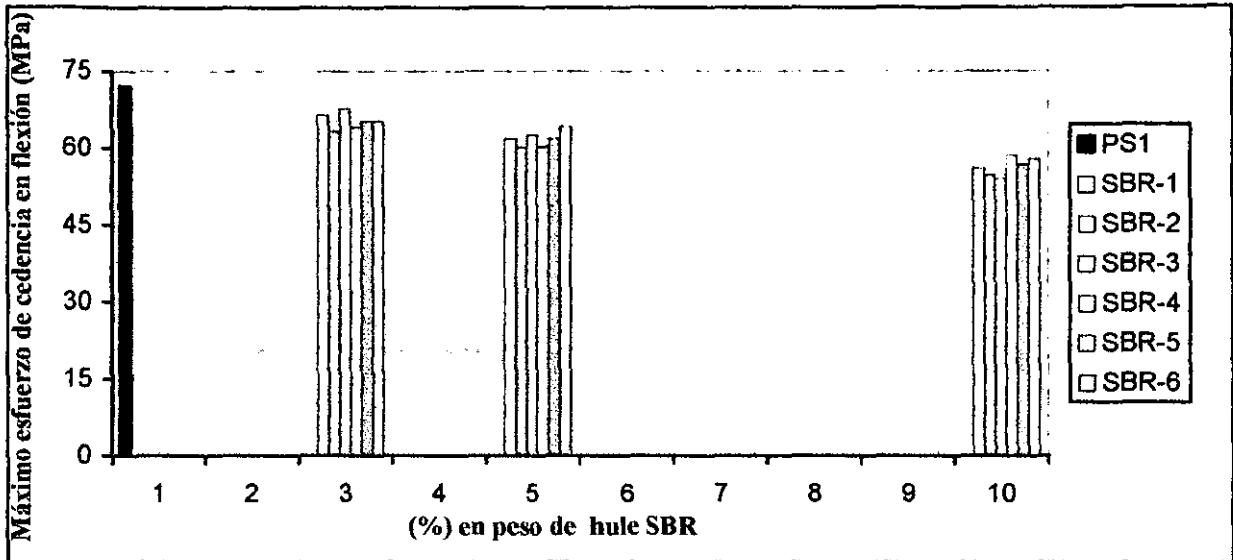


Fig. 4-5. Máximo esfuerzo de cedencia en flexión vs (% en peso de hule SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz poliestireno PS1.

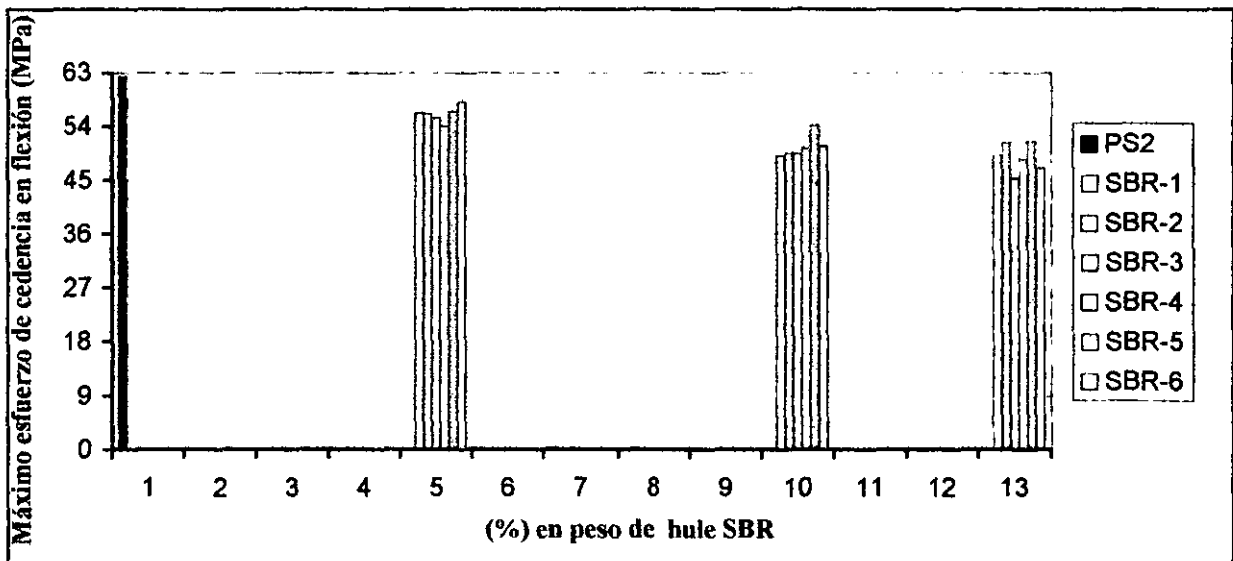


Fig. 4-6. Máximo esfuerzo de cedencia en flexión vs (% en peso de hule SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz poliestireno PS2.

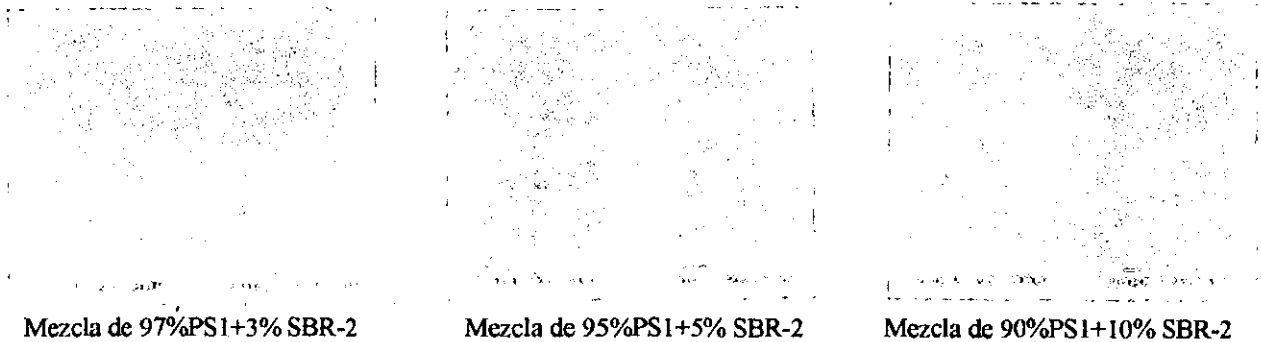
Tomando como referencia el valor de 90.78 MPa, del *esfuerzo de cedencia en flexión* para la matriz poliestireno PS, se obtuvieron las siguientes variaciones para ambos tipos de mezclas.

	Mezcla					
	PS1			PS2		
	3 %	5 %	10 %	5 %	10 %	13 %
SBR-1 (E-70/30)	-26.7	-31.8	-38.2	-38.0	-45.8	-45.7
SBR-2 (E-60/40)	-30.2	-33.6	-39.7	-38.1	-45.3	-43.4
SBR-3 (L-75/25)	-25.3	-31.0	-40.4	-38.8	-45.5	-50.0
SBR-4 (L-70/30)	-29.3	-33.4	-35.5	-40.3	-44.4	-46.4
SBR-5 (L-60/40)	-28.1	-31.6	-37.3	-37.6	-40.2	-43.1
SBR-6 (M-57/43)	-27.9	-29.2	-36.3	-35.9	-43.9	-48.1

Tabla 4-7. Porcentaje disminuido del *esfuerzo de cedencia en flexión* de las mezclas, respecto a la matriz poliestireno PS

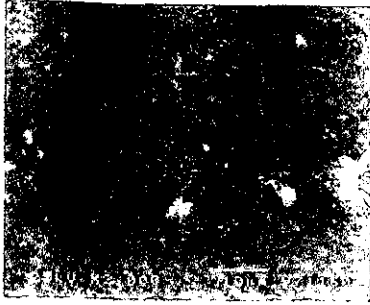
En primera instancia los valores para el *esfuerzo de cedencia en flexión* son más altos que los reportados para la *cedencia en tensión*. Se puede observar, que los porcentajes de disminución son casi del mismo orden que los de tensión. Para el *esfuerzo de cedencia* se tiene un 40.4% (por un 42.2% para la tensión) cuando se utiliza la matriz PS1 y de un 50.0% (por un 51.7% para la tensión) cuando se utiliza la matriz PS2.

En general, si el contenido de hule SBR aumenta los valores del *esfuerzo de cedencia en flexión* disminuyen. Esto para todas las mezclas. Este comportamiento puede ser observado en siguientes fotomicrografías.



En mezclas que utilizan la matriz PS1, el aumento del contenido de hule hace que la superficie se menos homogénea, permitiendo que los materiales sean más fáciles de fracturar.

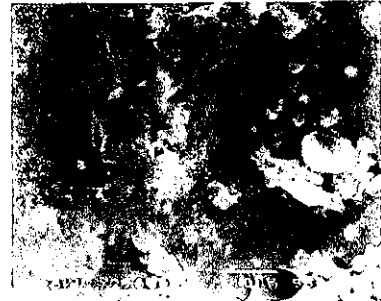
Para las mezclas que utilizan la matriz PS2, éste tipo de comportamiento superficial es más notable. Las siguientes fotomicrografías dan cuenta de esto.



Mezcla de 95%PS2+5% SBR-2



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-2



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-2

El aumento de hule SBR hace que se tenga una distribución de partículas con diferentes diámetros y formas. Esto contribuye a que los materiales sean menos resistentes.

Ahora bien, conforme a las características de los hules SBR:

1. Para la macroestructura estrella, conforme aumenta el contenido de butadieno los valores del *esfuerzo de cedencia en flexión* aumentan. Esto cuando se utiliza la matriz PS1 (comportamiento similar al de tensión), pero disminuyen cuando se utiliza la matriz PS2.
2. Para la macroestructura lineal, existen dos comportamientos. En el primero, conforme aumenta el contenido de butadieno los valores disminuyen, cuando se utiliza la matriz PS2. En el segundo, existe un máximo para el hule SBR-4 (70% de butadieno) y dos valores más bajos, para los hules SBR-3 y SBR-5 (75% y 60% de butadieno, respectivamente), cuando se utiliza la matriz PS1. Las superficies para éste tipo de mezclas se presentan a continuación.



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-3



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-4



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-5

Los valores más altos del *esfuerzo de cedencia en flexión* se logran cuando existe una distribución de partículas con diámetros muy similares (mezcla con hule SBR-4). Por un lado, cuando se emplea hule SBR-3 (75% de butadieno), la superficie no es homogénea. Se presentan partículas de diversos diámetros. Por otro lado, cuando se emplea hule SBR-5 (60% de butadieno) la superficie cambia drásticamente, ya que se vuelve más homogénea.

3. Finalmente, cuando se utilizan hules multibloque, se tienen valores más altos que los de las mezclas con hules de macroestructura estrella y lineal. Que poseen contenidos mayores de butadieno.

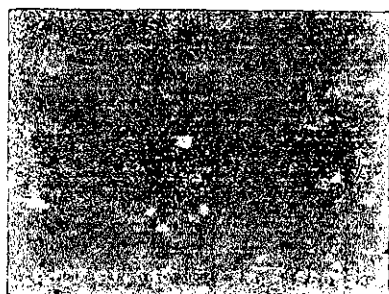
En la siguiente tabla se presentan los porcentajes de variación de la *elongación a la cedencia en flexión*, respecto al valor de 3.93% obtenido para la matriz PS.

	Mezcla					
	PS1			PS2		
	3 %	5 %	10 %	5 %	10 %	13 %
SBR-1 (E-70/30)	+26.7	+18.0	+2.2	+45.5	+31.0	+27.9
SBR-2 (E-60/40)	+14.2	+24.1	- 1.0	+50.8	+34.8	+18.5
SBR-3 (L-75/25)	+24.1	+31.0	+4.0	+23.9	+16.7	+36.3
SBR-4 (L-70/30)	+12.4	- 4.8	+6.1	+8.6	+17.0	+7.1
SBR-5 (L-60/40)	+14.2	+3.3	+10.1	+36.3	+31.5	+15.7
SBR-6 (M-57/43)	- 2.0	+13.9	+17.8	+43.7	+34.8	- 2.2

Tabla 4-8. Porcentaje de aumento y disminución, de la *elongación a la cedencia en flexión* de las mezclas, respecto a la matriz poliestireno PS

En general, los valores son mayores para las mezclas que utilizan la matriz PS2. Sin embargo no existen comportamientos bien definidos para los dos tipos de mezclas.

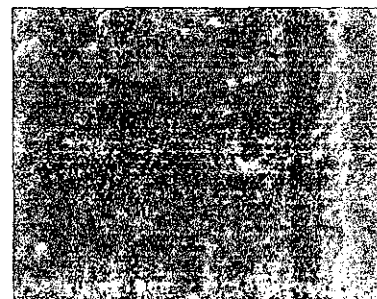
Por ejemplo, para las mezclas que utilizan la matriz PS1, en algunas mezclas conforme aumenta el contenido de hule SBR los valores disminuyen, como el caso de la mezclas con hule SBR-1. En donde las superficies de las mezclas son muy homogéneas. No existe mucha variación en los diámetros de las partículas.



Mezcla de 97%PS1+3% SBR-1



Mezcla de 95%PS1+5% SBR-1



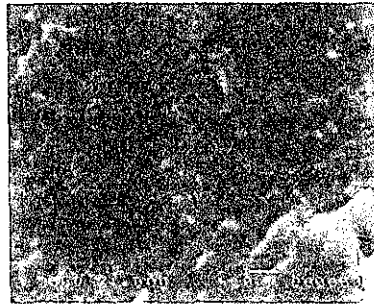
Mezcla de 90%PS1+10% SBR-1

Sin embargo, para la mayoría de las demás mezclas el comportamiento es muy variado.

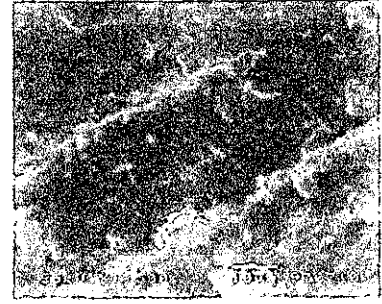
Para las mezclas que utilizan la matriz PS2, el comportamiento es un poco más definido. Ya que conforme aumenta el contenido de hule SBR, los valores disminuyen. Con excepción de la mezcla con hule SBR-3. En términos generales, las superficies presentan mayor número de partículas cuando aumenta el contenido de hule SBR. Lo cual puede observarse en las siguientes figuras.



Mezcla de 95%PS2+5% SBR-6



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-6



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-6

Las superficies van deformándose conforme aumenta el contenido de hule, lo que facilita la elongación de los materiales.

Ahora bien, respecto a las características de los hules:

1. Para las mezclas que utilizan hules de macroestructura estrella, los resultados son similares para ambos tipos de mezclas. En las cuales, los valores de la *elongación a la cedencia* disminuyen si aumenta el contenido de hule. Sin embargo, en términos del aumento en el contenido de butadieno, los valores varían considerablemente. Ya que en algunos casos aumentan (mezclas con los mayores contenidos de hule), pero en otros disminuyen (mezclas con 5% de hule).
2. Para la macroestructura lineal, en ambos tipos de mezclas existe un valor mínimo para un contenido del 70% de butadieno (SBR-4), valor que disminuye para los otros dos contenidos 75% y 60%.
3. Los valores de la macroestructura multibloque, también son muy variados, existiendo inclusive dos valores menores al de la matriz poliestireno PS. En general sus valores son los más bajos de todos.

En la siguiente tabla se presentan las variaciones de los resultados de *elongación a la ruptura en flexión*, respecto al valor de 3.94% para la matriz poliestireno PS.

	Mezcla					
	PS1			PS2		
	3 %	5 %	10 %	5 %	10 %	13 %
SBR-1 (E-70/30)	+232.4	+232.4	+232.4	+228.6	+228.4	+232.4
SBR-2 (E-60/40)	+232.4	+232.4	+230.4	+228.6	+228.6	+230.4
SBR-3 (L-75/25)	+232.4	+232.4	+232.4	+232.4	+230.4	+230.4
SBR-4 (L-70/30)	+231.7	+231.4	+232.4	+228.6	+228.4	+228.6
SBR-5 (L-60/40)	+232.2	+230.4	+231.2	+228.6	+228.4	+228.6
SBR-6 (M-57/43)	+230.4	+232.2	+232.4	+228.6	+230.4	+232.4

Tabla 4-9. Porcentaje de aumento, de la *elongación a la ruptura en flexión* de las mezclas, respecto a la matriz poliestireno PS

Los valores están limitados por la capacidad del equipo. Los valores se encuentran en el intervalo de porcentajes de 228.4% a 232.4%.

En general, los porcentajes más altos se logran con las mezclas que utilizan la matriz PS1. Siendo la mezcla con hule SBR-3 la que siempre logra el mayor porcentaje. Sin embargo la mezcla que no logra alcanzar el máximo porcentaje es la que utiliza hule SBR-5, con ambos tipos de matriz.

Finalmente, se presentan los valores del *módulo elástico en flexión*. Se observa que los valores son mayores para las mezclas que utilizan la matriz PS1 (figuras 4-7 y 4-8).

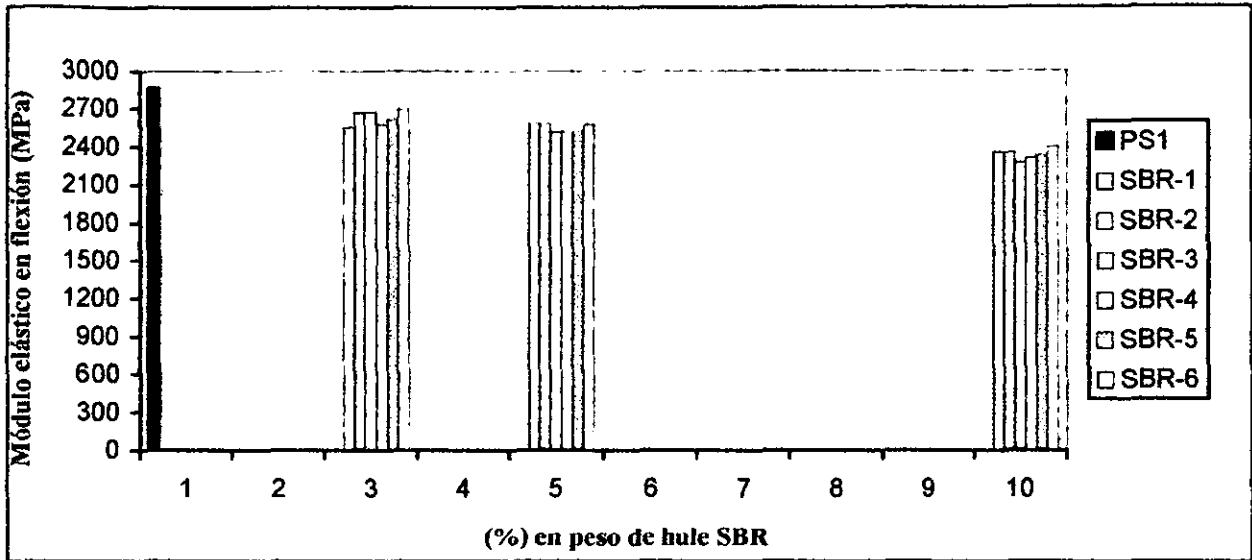


Fig. 4-7. Módulo elástico en flexión vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz poliestirenoPS1.

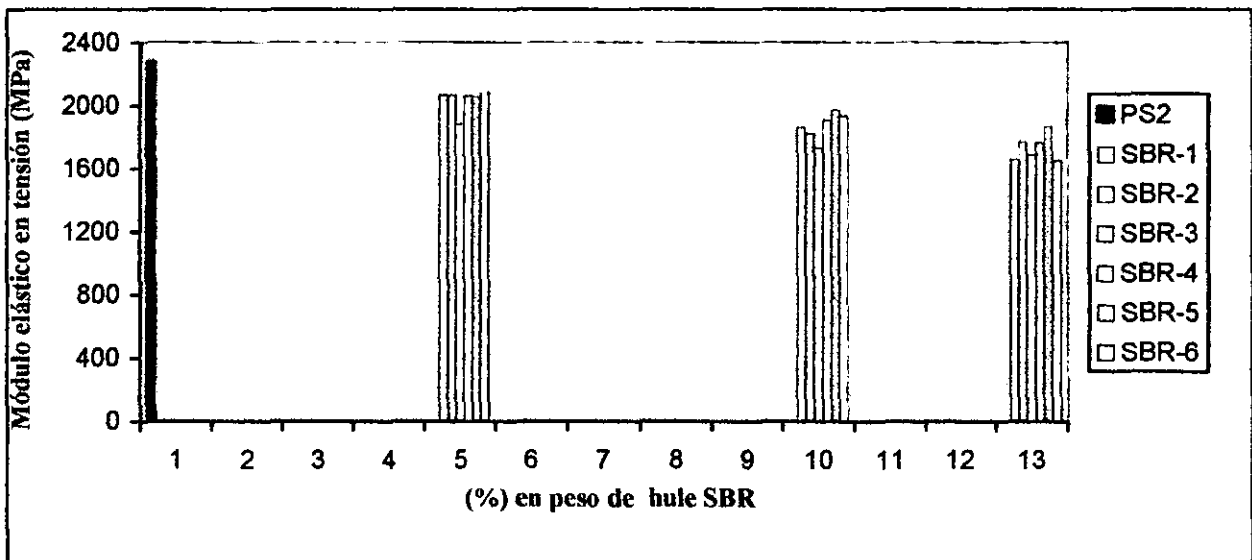


Fig. 4-8. Módulo elástico en flexión vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz poliestireno PS2.

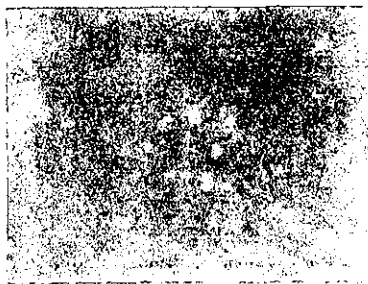
En la siguiente tabla se presentan los porcentajes de variación para el *módulo elástico en flexión*, respecto al valor de 2820.5 MPa de la matriz PS.

	Mezcla					
	PS1			PS2		
	3 %	5 %	10 %	5 %	10 %	13 %
SBR-1 (E-70/30)	-9.4	-8.2	-16.5	-26.6	-33.9	-41.0
SBR-2 (E-60/40)	-5.3	-8.3	-16.5	-26.6	-35.2	-37.1
SBR-3 (L-75/25)	-5.1	-10.5	-19.4	-33.1	-38.5	-40.1
SBR-4 (L-70/30)	-8.4	-10.5	-18.1	-26.7	-32.2	-37.2
SBR-5 (L-60/40)	-7.0	-10.4	-17.2	-26.8	-29.9	-33.6
SBR-6 (M-57/43)	-4.3	-8.6	-14.9	-25.9	-31.2	-41.3

Tabla 4-10. Porcentaje de disminución, del *módulo elástico en flexión* de las mezclas, respecto a la matriz poliestireno PS.

Conforme aumenta el contenido de hule SBR los valores del *módulo elástico en flexión* disminuyen. Este comportamiento es similar al del *módulo elástico en tensión*. Sin embargo, la variación en los valores es más notable con el *módulo elástico en tensión*.

Al igual que con el *módulo elástico en tensión*, las superficies son cada vez menos homogéneas conforme aumenta el contenido de hule SBR. En general aumenta el número de partículas, permitiendo que los materiales resistan más la fractura. Esto puede observarse en las siguientes figuras.



Mezcla de 97%PS1+3% SBR-3



Mezcla de 95%PS1+5% SBR-3



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-3

Los valores más bajos del *módulo elástico en flexión* son de un 41.3% cuando se utiliza la matriz PS2 (menor al reportado para la tensión, del 67.2%) y de un 19.4% cuando se utiliza la matriz PS1 (menor al de tensión, del 36.9%). Ambos porcentajes fueron obtenidos para las mezclas con el mayor contenido de hule y utilizando, ya sea el hule SBR-3 (con la matriz PS1) ó el hule SBR-6 (con la matriz PS2).

Conforme a las características de los hules SBR, los valores del *módulo elástico en flexión*:

1. Para la macroestructura estrella varían, disminuyen o aumentan conforme aumenta el contenido de butadieno.
2. Para la macroestructura lineal, los valores disminuyen conforme aumenta el contenido de butadieno (ó disminuye el peso molecular), para ambos tipos de mezclas.

3. Para la macroestructura multibloque, se logran los valores más altos cuando se utiliza la matriz PS1 y los más bajos cuando se utiliza la matriz PS2.

Resumiendo, en términos generales:

1. Tomando como base los dos diferentes tipos de matrices. Cuando se utiliza la matriz PS2, tanto el *esfuerzo de cedencia* como el *módulo elástico*, presentan los valores más bajos. Pero tanto la *elongación a la cedencia* como la *elongación a la ruptura*, presentan los valores más altos.
2. Cuando aumenta el contenido de hule SBR, tanto los valores del *esfuerzo de cedencia* como los del *módulo elástico en flexión* disminuyen, pero no así la *elongación a la cedencia* ni la *elongación a la ruptura*, las cuales aumentan.
3. Al igual que en tensión, los valores del *esfuerzo de cedencia* y del *módulo elástico*, son los más bajos cuando se tiene el mayor contenido de hule y se utiliza el hule SBR-3. Por el contrario, los valores más altos se obtienen cuando se tiene el menor contenido de hule y se utilizan, ya sea el hule SBR-3 (con la matriz PS1) ó el SBR-6 (con la matriz PS2).
4. Finalmente, respecto a las características de los hules. Para las macroestructuras estrella y multibloque los resultados varían y no existe un comportamiento bien definido. Sin embargo, cuando se utiliza la matriz PS2 y el hule de macroestructura lineal, conforme aumenta el contenido de butadieno disminuye el *esfuerzo de cedencia*, pero aumenta la *elongación a la ruptura*.

4.1.3 Comportamiento de la resistencia al impacto

En la siguiente tabla se muestran los datos de la resistencia al impacto, que cada una de las mezclas puede soportar.

Mezcla (Código)	Resistencia al impacto (J/m) (probetas de 6.35 X 1.27 X 1.27 cm)	Resistencia al impacto (J/m) (probetas de 6.35 X 1.27 X 0.32 cm)
PS	18.53	17.61
PS1	53.76	60.60
PS2	62.70	72.64
PS1+3 (E-70/30)	62.95	79.33
PS1+3 (E-60/40)	63.75	84.86
PS1+3 (L-75/25)	69.12	80.68
PS1+3 (L-70/30)	62.65	84.45
PS1+3 (L-60/40)	61.96	85.80
PS1+3 (M-57/43)	56.17	80.45
PS1+5 (E-70/30)	71.55	95.15
PS1+5 (E-60/40)	76.94	96.30
PS1+5 (L-75/25)	76.98	88.83
PS1+5 (L-70/30)	76.85	106.04
PS1+5 (L-60/40)	66.52	98.30
PS1+5 (M-57/43)	63.62	88.30
PS1+10 (E-70/30)	136.51	134.12
PS1+10 (E-60/40)	106.56	119.27
PS1+10 (L-75/25)	82.71	114.46
PS1+10 (L-70/30)	141.55	173.68
PS1+10 (L-60/40)	133.14	139.20
PS1+10 (M-57/43)	101.78	121.58
PS2+5 (E-70/30)	88.98	122.61
PS2+5 (E-60/40)	75.60	100.38
PS2+5 (L-75/25)	86.37	103.11
PS2+5 (L-70/30)	82.23	109.10
PS2+5 (L-60/40)	79.58	93.62
PS2+5 (M-57/43)	77.23	95.57
PS2+10 (E-70/30)	95.90	117.99
PS2+10 (E-60/40)	96.10	111.42
PS2+10 (L-75/25)	107.96	136.02
PS2+10 (L-70/30)	129.37	171.14
PS2+10 (L-60/40)	104.64	161.60
PS2+10 (M-57/43)	94.00	117.35
PS2+13 (E-70/30)	124.70	141.59
PS2+13 (E-60/40)	86.73	112.35
PS2+13 (L-75/25)	136.25	151.59
PS2+13 (L-70/30)	166.96	193.48
PS2+13 (L-60/40)	143.18	187.08
PS2+13 (M-57/43)	84.36	105.68

Tabla 4-11. Resistencia al impacto de las mezclas

Análisis de las matrices poliméricas

Los valores de la resistencia al impacto de las matrices poliméricas son:

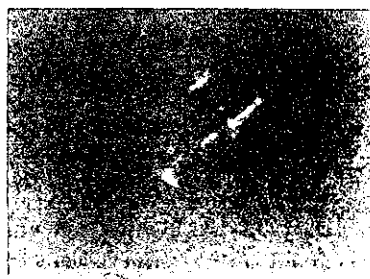
Matriz	Resistencia al impacto (J/m) (probetas de 6.35 X 1.27 X 1.27 cm)	Resistencia al impacto (J/m) (probetas de 6.35 X 1.27 X 0.32 cm)
PS	18.53	17.61
PS1	53.76	60.60
PS2	62.70	72.64

Tomando en cuenta las probetas con dimensiones de (6.35x1.27x1.27 cm) y el valor de referencia de 18.53 (J/m), para la matriz poliestireno PS. Es posible observar valores más altos, tanto para la matriz PS1 como para la matriz PS2. Los valores más altos para la matriz PS1 llegan a ser hasta un 290.1% mayores y los de la matriz PS2 hasta un 338.3% mayores.

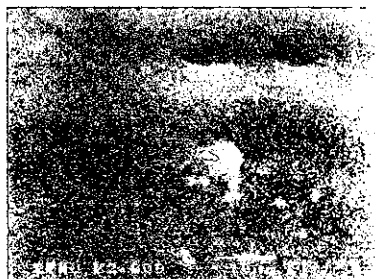
Ahora bien, para las probetas con dimensiones de (6.35x1.27x0.32 cm), los valores de la resistencia al impacto son también mayores que los de la matriz poliestireno PS. La matriz PS1 tiene valores hasta un 344.1% mayores y para la matriz PS2 hasta de un 412.4% mayores.

El aumento en los valores de la resistencia al impacto de las mezclas, obedece a tres factores de suma importancia:

1. Un mayor contenido de polibutadieno en la matriz PS2 (8% en peso), respecto al de la matriz PS1 (3% en peso).
2. Un mayor peso molecular para la matriz PS2 ($M_w=220\ 000$ g/gmol), respecto al de la matriz PS1 ($M_w=180\ 000$ g/gmol).
3. Una superficie con un mayor número de partículas, cuyos diámetros son menores 4 μm . Las partículas se distribuyen en la matriz polimérica y actúan como reforzadores. Aumentando la capacidad de la matriz para soportar el impacto.



Matriz PS



Matriz PS1



Matriz PS2

Análisis de las mezclas

1. En primera instancia, conforme a la tabla de *Resistencia al impacto* (4-1), se observa que los valores de la resistencia al impacto son mayores para las mezclas que utilizaron la matriz PS2.

De acuerdo a los porcentajes de hule SBR utilizado, se puede observar que **conforme aumenta el contenido de hule SBR los valores de la resistencia al impacto aumentan**. Siendo los más altos los de las mezclas de 87% PS2+13% SBR-4. Por el contrario, los valores más bajos fueron para las mezclas de 97% PS1+3% SBR-1.

Respecto al valor de resistencia al impacto de la matriz PS, los valores de la resistencia al impacto para las mezclas más resistentes fueron un 1098.6% mayores y para las mezclas menos resistentes fueron un 450.8% mayores.

2. Conforme a la figura 4-9, cuando se utiliza la matriz poliestireno PS1, los valores de la resistencia al impacto presentan un comportamiento bien definido. Es decir, cuando aumenta el contenido de hule SBR los valores aumentan. El orden decreciente de los valores, respecto al tipo de hule empleado es: SBR-4, SBR-5, SBR-1, SBR-6, SBR-2 y SBR-3. *Son evidentes los mayores valores de la resistencia al impacto para las macroestructuras lineal (SBR-4 y SBR-5).*

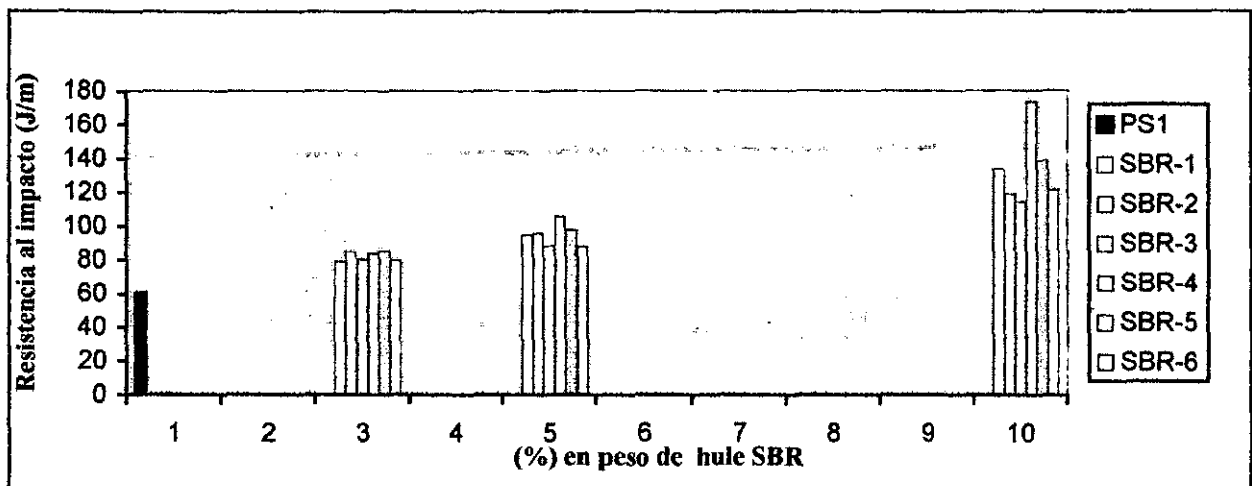
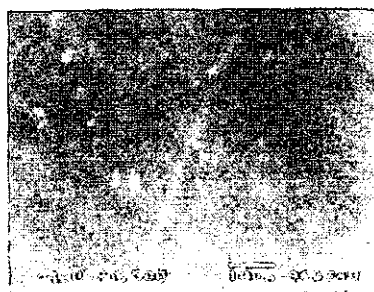


Fig. 4-9. Resistencia al impacto vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz poliestireno PS1.

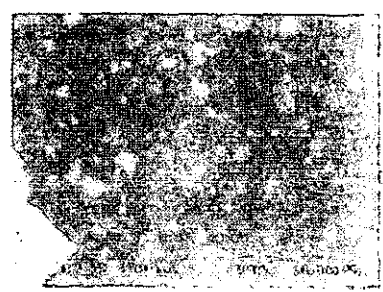
En términos generales, para las mezclas que utilizan la matriz PS1, conforme aumenta el contenido de hule, las superficies de las mezclas van cambiando su morfología. Existe un aumento del número de partículas, que tienen formas y diámetros diversos. Las cuales refuerzan la matriz poliestireno PS1. Con el máximo contenido de hule, la distribución de diámetros es más uniforme. Esto se muestra en las siguientes figuras.



Mezcla de 97%PS1+3% SBR-4



Mezcla de 95%PS1+5% SBR-4



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-4

La distribución más uniforme de las partículas, se logra con el mayor contenido de hule SBR. Al aumentar el contenido de hule se propicia la formación de partículas de diámetros similares. Situación que permite soportar mayor resistencia al impacto.

Cabe señalar, que en éstas mezclas los valores más altos se logran con los pesos moleculares más altos: 220,000 para el hule SBR-4, 330,000 para el hule SBR-5 y 210,000 para el hule SBR-1.

3. Cuando se utiliza la matriz PS2, sólo en cuatro mezclas (con SBR-2, SBR-3, SBR-4 ó SBR-5) se cumple que cuando aumenta el contenido de hule, los valores de la resistencia al impacto aumentan (fig. 4-10).

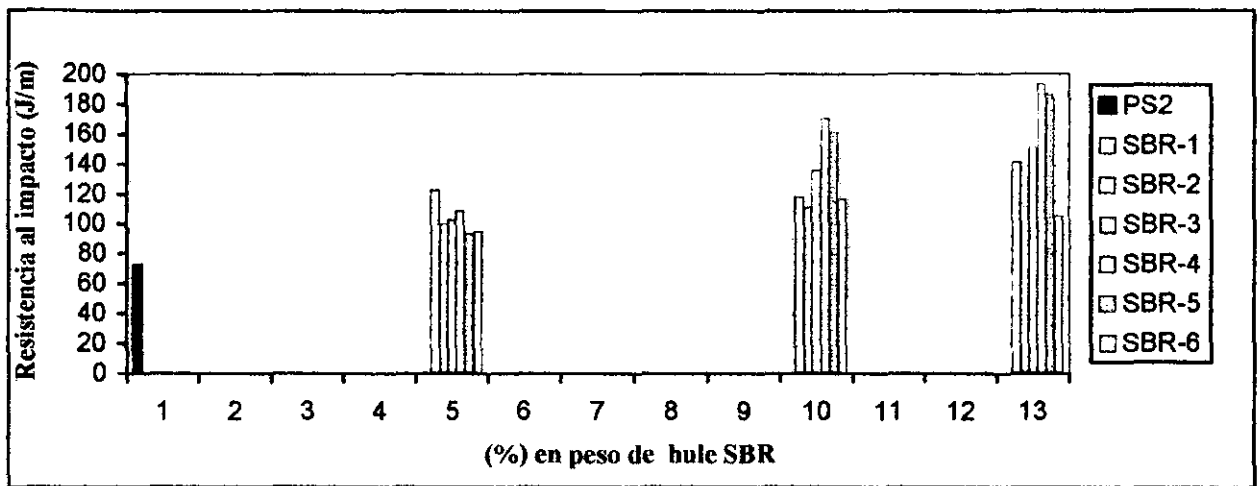
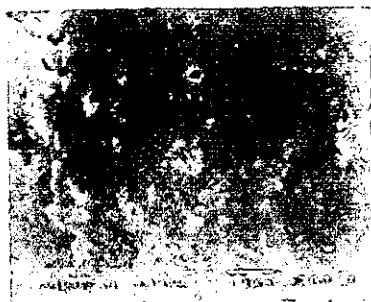
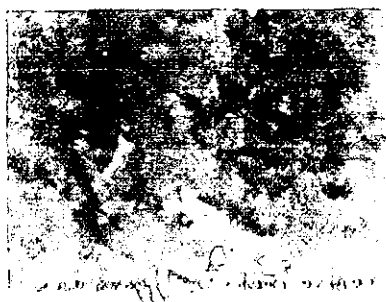


Fig. 4-10. Resistencia al impacto vs (% en peso de hule SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz poliestireno PS2.

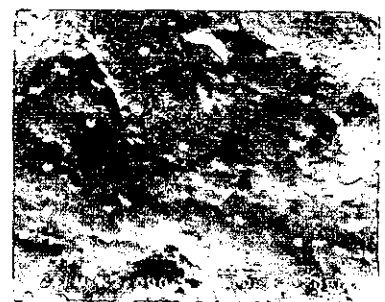
Para el caso de las mezclas más resistentes al impacto (con hule SBR-4), se observa una distribución más uniforme de partículas cuando se tiene el mayor contenido de hule. En general, las partículas de hule actúan como agentes de reforzamiento in-situ. Característica que permite soportar más el impacto.



Mezcla de 95%PS2+5% SBR-4

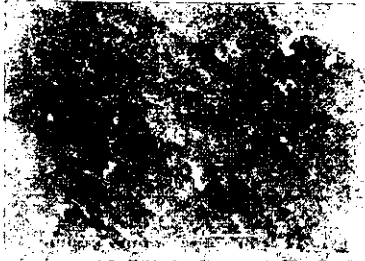


Mezcla de 90%PS2+10% SBR-4

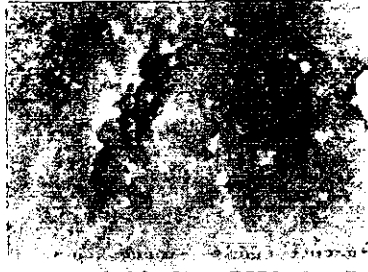


Mezcla de 87%PS2+13% SBR-4

El comportamiento superficial de las mezclas con valores más altos de impacto, es similar al de las mezclas con hule SBR-5. Es decir, las que ocuparon un segundo lugar en resistencia al impacto. Mostradas a continuación.



Mezcla de 95%PS2+5% SBR-5



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-5

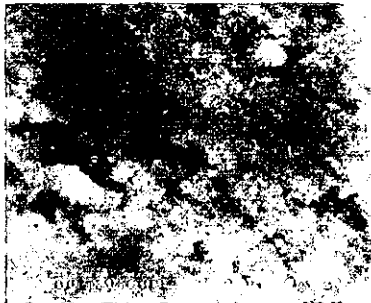


Mezcla de 87%PS2+13% SBR-5

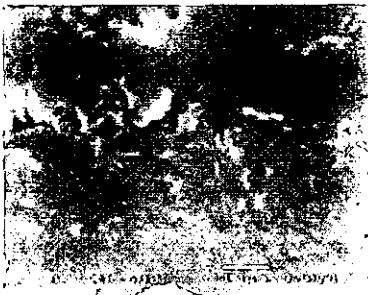
Al igual que las mezclas con hule SBR-4, conforme aumenta el contenido de hule, las superficies se vuelven más homogéneas.

Sin embargo, la característica general encontrada: cuando aumenta el contenido de hule los valores de la resistencia al impacto aumenta. No se cumple para las mezclas con hule SBR-1, ni para las mezclas con hule SBR-6.

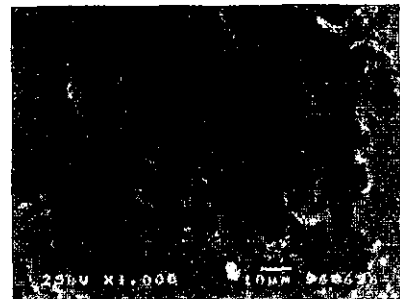
En el caso de las mezclas con hule SBR-6, las superficies correspondientes a las mezclas con 5% de hule son más homogéneas que las de las mezclas con 3 y 10%. Esta homogeneidad se debe en parte al mayor número de partículas y a las regiones lisas. Estas características permiten obtener los valores más altos de resistencia al impacto, respecto a las mezclas con 3 y 10%.



Mezcla de 97%PS1+3% SBR-6



Mezcla de 95%PS1+5% SBR-6



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-6

Al igual que las mezclas que utilizan la matriz PS1, los valores más altos de resistencia al impacto se logran con los pesos moleculares más altos, 220 000 para el hule SBR-4 y 330 000 para el hule SBR-5.

4. Tomando en cuenta el contenido de butadieno en los hules, se observa que para las mezclas que utilizan la matriz PS1 (figura 4-11):

- a. Se obtienen los mayores valores cuando se utilizan hules SBR de macroestructura lineal con 70% de butadieno.

- b. Con hules SBR de macroestructura estrella, conforme aumenta el contenido de butadieno, los valores aumentan.

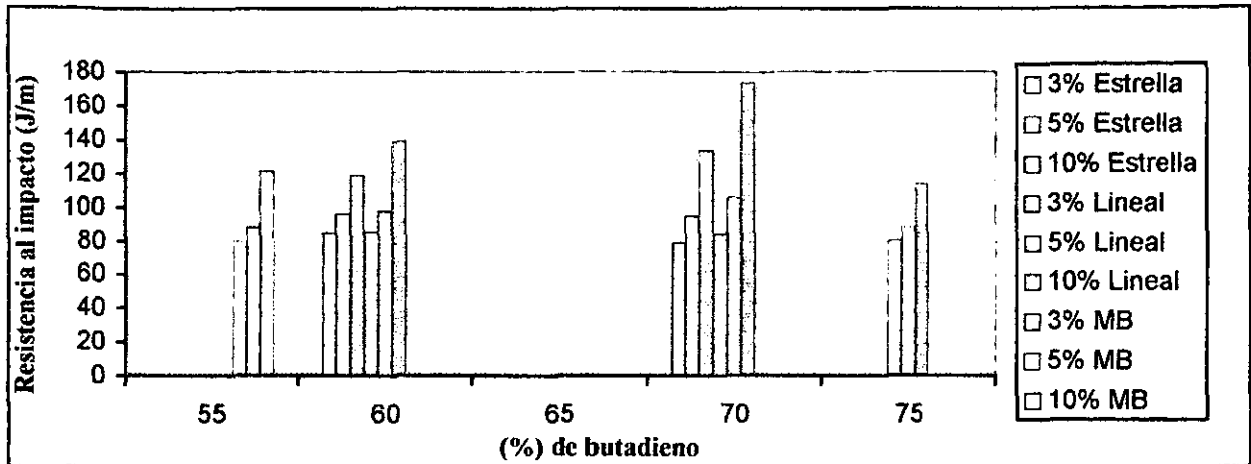


Fig. 4-11. Resistencia al impacto vs (%) en peso de butadieno en los hules SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz poliestireno PS1.

Para las mezclas que utilizan la matriz PS2 (figura 4-12):

- Se obtienen los mayores valores cuando se utilizan hules con 70% de butadieno. Esto para las macroestructuras lineal y estrella.
- Con hules de macroestructura lineal, se tiene un valor máximo cuando el contenido de butadieno es de 70% y dos valores mínimos para contenidos de butadieno de 75% y 60%.
- Para hules con macroestructura estrella, conforme aumenta el contenido de butadieno, los valores aumentan.

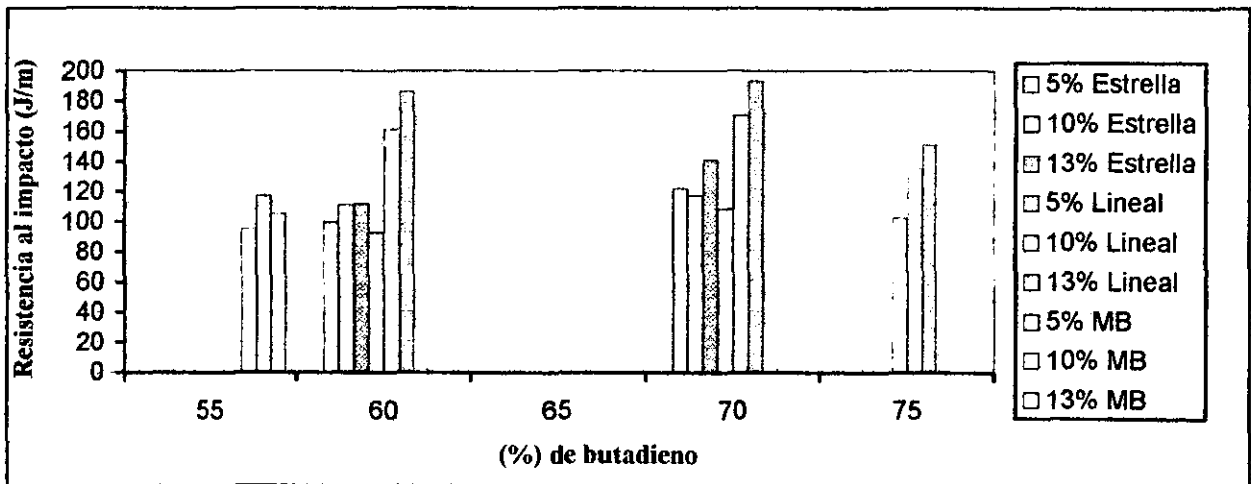


Fig. 4-12. Resistencia al impacto vs (%) en peso de butadieno en los hules SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz poliestireno PS2.

4.1.4 Análisis morfológico de las superficies después de la fractura

Para el análisis, se tomaron diversas fotomicrografías, de las cuales se escogieron las que mejor detallan la morfología de las superficies de fractura. En este caso, las tomadas a 100 aumentos. En cada caso, se presentan las superficies de las mezclas antes de someterse a la prueba de impacto y las superficies fracturadas.

Mezclas con hule estrella SBR-1

Para las mezclas que utilizan la matriz PS1 y con un contenido de 5% de hule estrella SBR-1, las superficies son homogéneas con partículas de diversos diámetros. Sin embargo, después del impacto se forman grietas y hoyos. Estos últimos de hasta 200 μm de diámetro. No obstante, la superficie sigue conservando su homogeneidad. Esto asegura un material de alto impacto, en donde aún después de la fractura se conserva la morfología original.



Mezcla de 95%PS1+5% SBR-1



Mezcla de 95%PS1+5% SBR-1

Cuando aumenta el contenido de hule a 10%, se forma un número mayor de grietas. Sin embargo, los tamaños de los hoyos son menores.



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-1

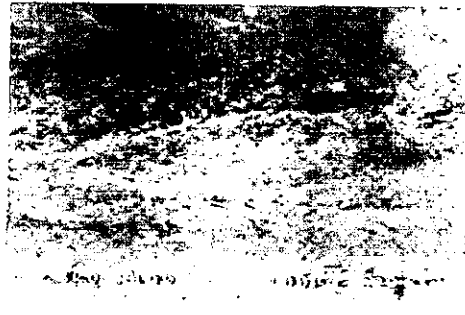


Mezcla de 90%PS1+10% SBR-1

En las mezclas que utilizan la matriz PS2, las superficies son menos homogéneas y con partículas de mayor tamaño. Cuando se tiene un contenido del 10% se observan grietas bien definidas y un número considerable de partículas fracturadas. Como lo muestran las siguientes figuras.

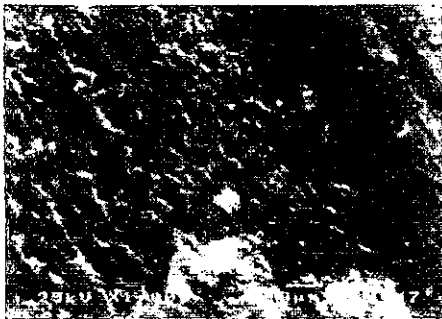


Mezcla de 90%PS2+10% SBR-1

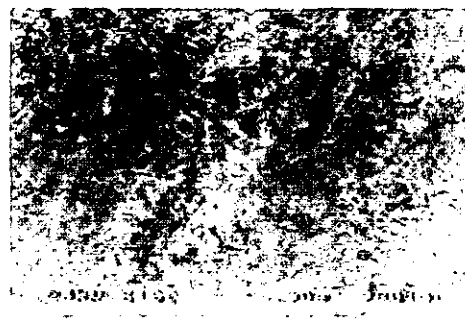


Mezcla de 90%PS2+10% SBR-1

Quando aumenta el contenido de hule a 13%, las superficies son menos homogéneas y el diámetro de las partículas aumenta. Después del impacto existe un desmoronamiento de la mezcla, con la presencia de un mayor número de partículas, con diámetros menores a 100 μm . Como se muestra a continuación.



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-1



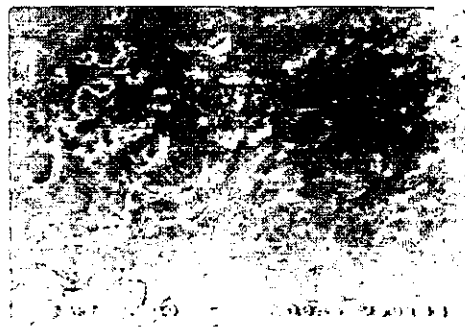
Mezcla de 87%PS2+13% SBR-1

Mezclas con hule estrella SBR-2

En general, éste tipo de mezclas presentan mejor homogeneidad que las mezclas con hule estrella SBR-1. Aunque después de la fractura existe mayor desmoronamiento del material. Representado por un mayor número de partículas de formas diversas.

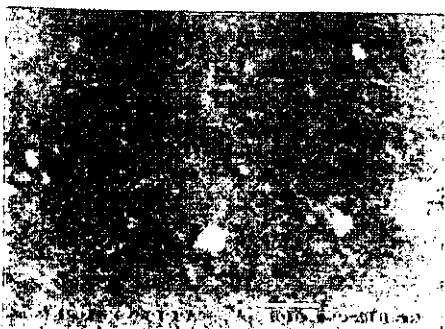


Mezcla de 97%PS1+3% SBR-2

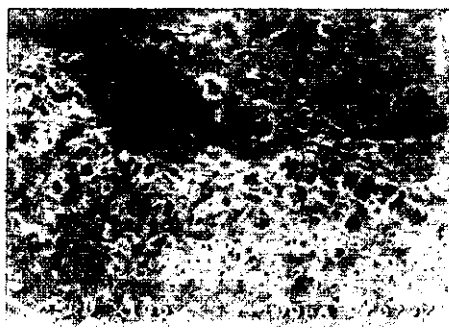


Mezcla de 97%PS1+3% SBR-2

Cuando se aumenta el contenido de hule y se utiliza la matriz PS2, las morfologías cambian. Las superficies se vuelven más homogéneas y después de la fractura se forma un número considerable de hoyos, mayores a $100\ \mu\text{m}$. Como se muestra a continuación.



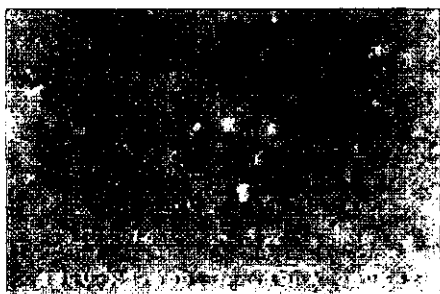
Mezcla de 95%PS2+5% SBR-2



Mezcla de 95%PS2+5% SBR-2

Mezclas con hule lineal SBR-3

Las superficies de las mezclas que utilizan la matriz PS1 y un 3% de hule, presentan adecuada homogeneidad con partículas menores a $4\ \mu\text{m}$. Pero después de la fractura, se forman grietas y un mayor número de partículas con diámetros hasta de $200\ \mu\text{m}$.



Mezcla de 97%PS1+3% SBR-3

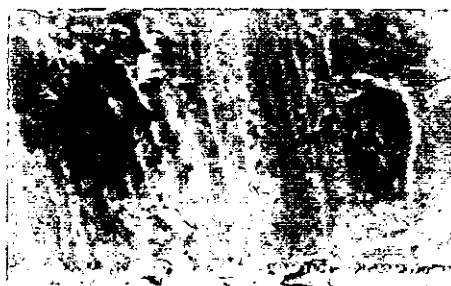


Mezcla de 97%PS1+3% SBR-3

Al aumentar el contenido de hule a 5%, la morfología cambia, tanto para las mezclas antes del impacto como para las mezclas después del impacto.



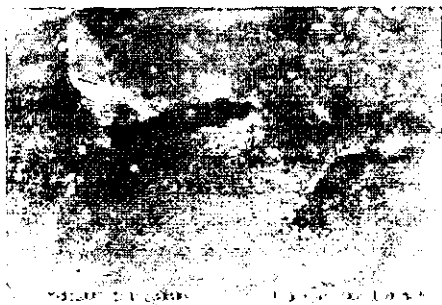
Mezcla de 95%PS1+5% SBR-3



Mezcla de 95%PS1+5% SBR-3

La generación de un mayor número de partículas, cuando se aumenta el contenido de hule, provoca que después del impacto se tengan grietas muy pronunciadas y la formación de hoyos.

Por otro lado, para las mezclas que utilizan la matriz PS2 y un 5% de hule, se tienen superficies homogéneas con partículas bien definidas. Sin embargo, después de la fractura éstas superficies cambian drásticamente, ya que se forman múltiples grietas con formas y longitudes diversas.



Mezcla de 95%PS2+5% SBR-3



Mezcla de 95%PS2+5% SBR-3

Al aumentar el contenido de hule al 10%, la situación cambia drásticamente. Existe una menor homogeneidad. Existiendo partículas mayores a $10\ \mu\text{m}$ y de formas alargadas. Más aún, las superficies fracturadas presentan múltiples grietas y una cantidad considerable de hoyos.



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-3



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-3

Mezclas con hule lineal SBR-4

Se recordará que éstas mezclas son las que tienen los valores de resistencia al impacto más altos. Su morfología presente una superficie homogénea, con partículas de diámetros similares. En mezclas que utilizan la matriz PS1, la variación superficial después de la fractura no es muy notable. Se puede observar la formación de algunas grietas, así como de algunos hoyos.

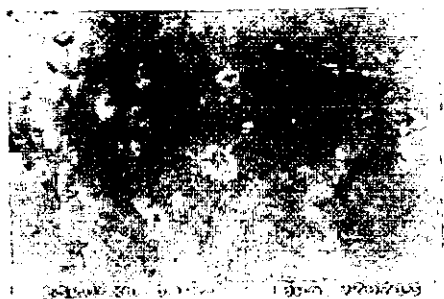


Mezcla de 97%PS1+3% SBR-4

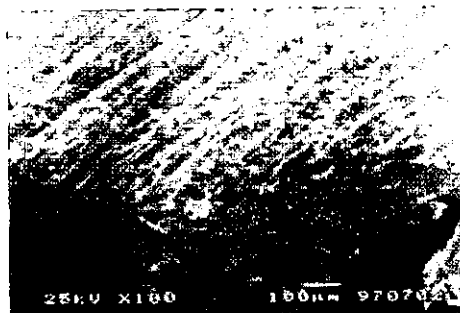


Mezcla de 97%PS1+3% SBR-4

Sin embargo, para las mezclas que utilizan la matriz PS2, el número de grietas aumenta después de la fractura. Las grietas tienden a seguir una dirección preferencial. Cabe mencionar la formación de un número mayor de partículas, pero de diámetros menores a $100\ \mu\text{m}$.



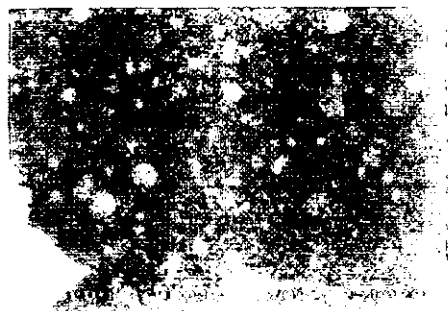
Mezcla de 90%PS2+10% SBR-4



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-4 -4

Mezclas con hule lineal SBR-5

A pesar de que sólo existe una diferencia del 10% en el contenido de butadieno, para éste tipo de hules, respecto a los hules SBR-4. La morfología de las mezclas es muy diferente. Para las mezclas que utilizan la matriz PS1 y un 10% de hule, las superficies presentan un número considerable de partículas con diámetros menores a $10\ \mu\text{m}$.

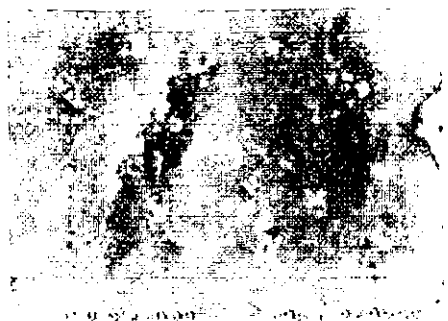


Mezcla de 90%PS1+10% SBR-5



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-5

Sin embargo, después de la fractura se forman hoyos y grietas en todas direcciones. Situación que también se presenta para las mezclas que utilizan la matriz PS2. En donde además, se forman partículas con formas diversas, con tamaños hasta de 40 μm . En general, se forman grietas bien definidas, con grosores de hasta 20 μm .

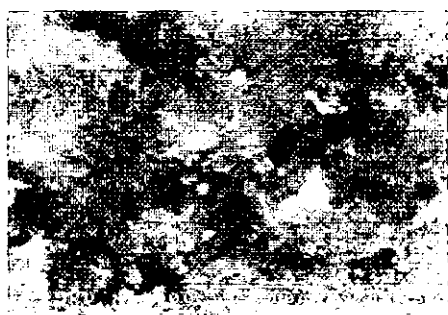


Mezcla de 90%PS2+10% SBR-5

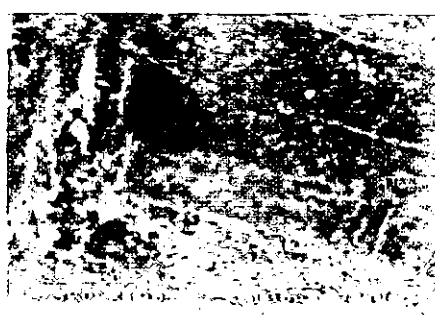


Mezcla de 90%PS2+10% SBR-5

Para un mayor contenido de hule, las superficies varían demasiado. Ya que se forman partículas de formas diversas, que inclusive llegan a medir hasta 300 μm . Además de la formación múltiple de grietas., observables a simple vista.



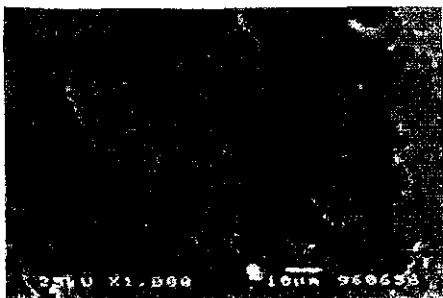
Mezcla de 87%PS2+13% SBR-5



Mezcla de 87%PS2+13% SBR-5

Mezclas con hule multibloque SBR-6.

Para éste tipo de mezclas -que son las menos homogéneas de todas las mezclas- cuando se utiliza la matriz PS1, las superficies antes del impacto, presentan partículas con diámetros menores a 10 μm , sin la presencia de hoyos.

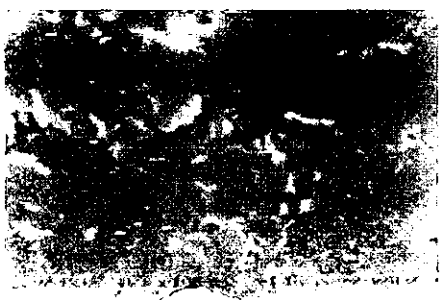


Mezcla de 95%PS1+5% SBR-6



Mezcla de 95%PS1+5% SBR-6

La situación cambia cuando se aumenta el contenido de hule a 13%. Ya que las superficies fracturadas, presentan un número considerable de hoyos y partículas de formas variadas. Tanto los hoyos como las partículas llegan a ser mayores a las 100 μm .



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-6



Mezcla de 90%PS1+10% SBR-6

Para las mezclas que utilizan la matriz PS2, cuando se tiene un 5% de hule, se forman hoyos alrededor de las grietas. Cabe observar un número pequeño de partículas.



Mezcla de 95%PS2+5% SBR-6

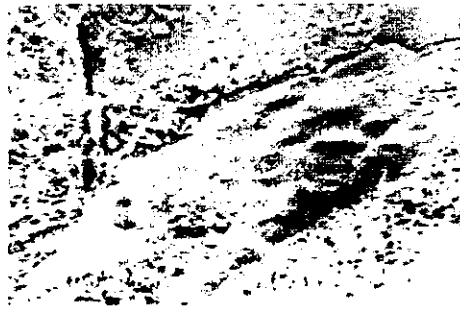


Mezcla de 95%PS2+5% SBR-6

Finalmente, para las mezclas con un contenido de 10% de hule, la morfología antes y después de la fractura, varía considerablemente. La diversidad en tamaños de partículas en las mezclas, son generadoras de fracturas severas en los materiales. Inclusive también de la formación masiva de hoyos.



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-6



Mezcla de 90%PS2+10% SBR-6

4.1.5 Comparación entre el esfuerzo de ruptura en tensión y la resistencia al impacto

La comparación entre estos dos parámetros, permite establecer la relación entre las energías que pueden soportar los materiales ante la aplicación de una fuerza externa. Ya sea que el material sea sometido a tensión o reciba una fuerza de impacto. En términos tecnológicos, se puede tener éstas dos alternativas, es decir, los materiales pueden ser utilizados en donde se requieran esfuerzos de tensión o bien ser empleados como materiales que soporten impacto.

Para cada tipo de mezclas, se presentan tanto los valores de esfuerzo a la ruptura como los de la resistencia al impacto. En primera instancia, se observa que en mezclas con hule estrella, existe un comportamiento bien definido: Cuando aumenta el contenido de hule, por un lado disminuye el esfuerzo de ruptura. Pero por otro, aumenta la resistencia al impacto. Los valores son muy parecidos para ambos tipos de hule estrella (figuras 4-13 y 4-14)

Si se requiere un material con hule estrella que soporte valores altos en tensión, se debe emplear el menor contenido de hule (3%). Aunque debe observarse que los valores para la matriz poliestireno son mayores que cualquiera de las mezclas. En este sentido, las mezclas tendrían cierta restricción para ser utilizadas como materiales que soporten tensión.

Sin embargo, si pueden utilizarse como materiales que soporten impacto. Ya que para cada una de las mezclas los valores son siempre mayores que los de la matriz poliestireno.

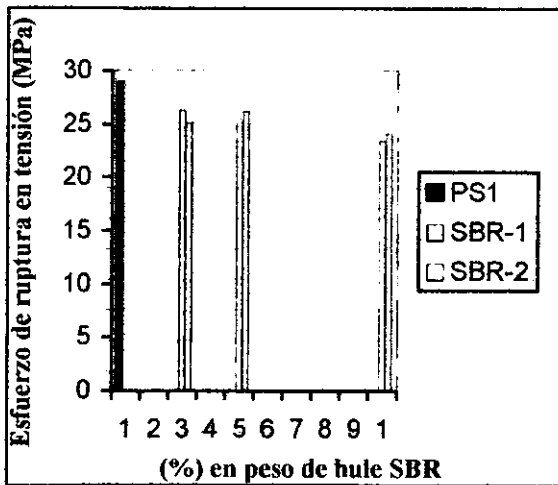


Fig. 4-13. Esfuerzo de ruptura en tensión vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas con hule estrella.

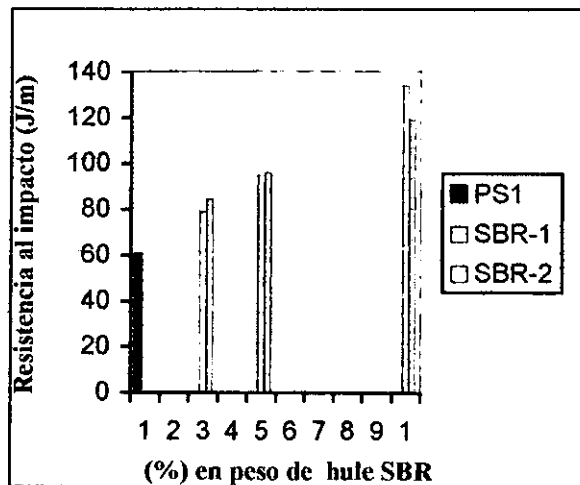


Fig. 4-14. Resistencia al impacto vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas con hule estrella.

El comportamiento de las mezclas con hule estrella, es muy similar al de las mezclas con hule lineal (figuras 4-15 y 4-16). Aunque si existen diferencias notables en los valores para cada una de las mezclas.

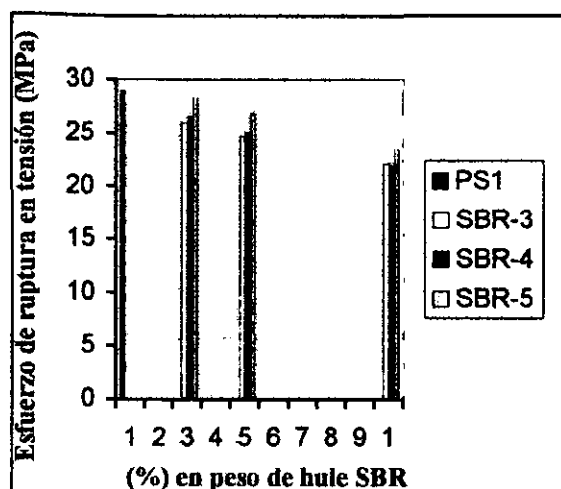


Fig. 4-15. Esfuerzo de ruptura en tensión vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas con hule lineal.

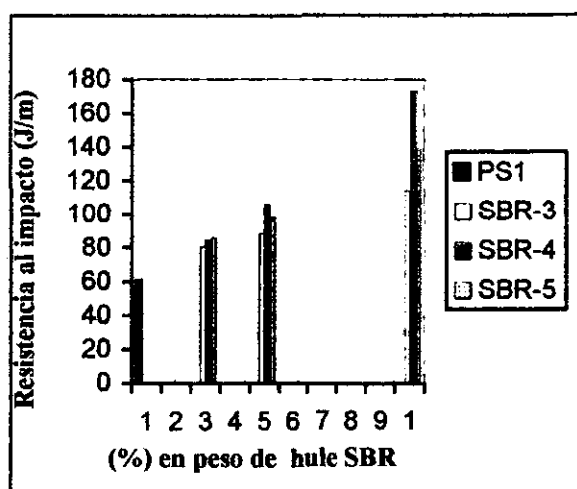


Fig. 4-16. Resistencia al impacto vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas con hule lineal.

Del conjunto de mezclas, las que siempre tienen los valores más pequeños son las que utilizan el hule SBR-3. Tanto en tensión como en resistencia al impacto.

Finalmente, el comportamiento general obtenido: cuando aumenta el contenido de hule, por un lado disminuye el esfuerzo de ruptura. Pero por otro, aumenta la resistencia al impacto. También se cumple para las mezclas con hule SBR-6. Aunque los valores en general, son los más bajos de todas las mezclas.

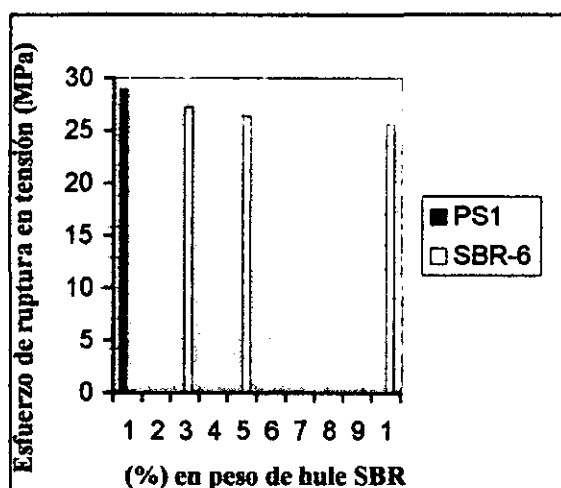


Fig. 4-17. Esfuerzo de ruptura en tensión vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas con hule lineal.

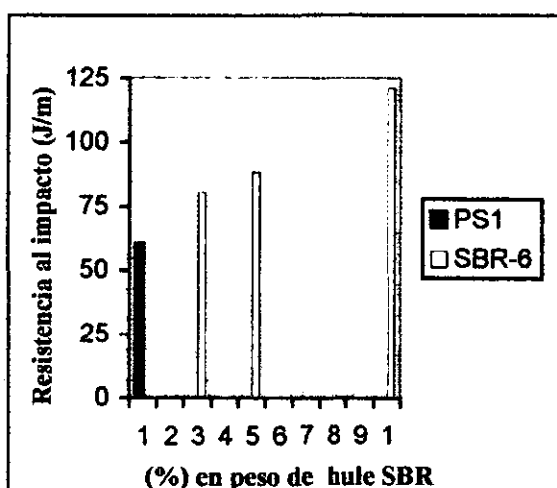


Fig. 4-18. Resistencia al impacto vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas con hule lineal.

Bajo un mismo tratamiento se analizaron las mezclas que utilizan la matriz PS2. En términos generales, se presenta el mismo comportamiento que las mezclas que utilizan la matriz PS1.

En general, los valores son más altos que los de las mezclas que utilizan la matriz PS1. Sin embargo, tanto la disminución para los esfuerzos de ruptura como el incremento de la resistencia al impacto, son más variados.

Para las mezclas con hule estrella se tiene:

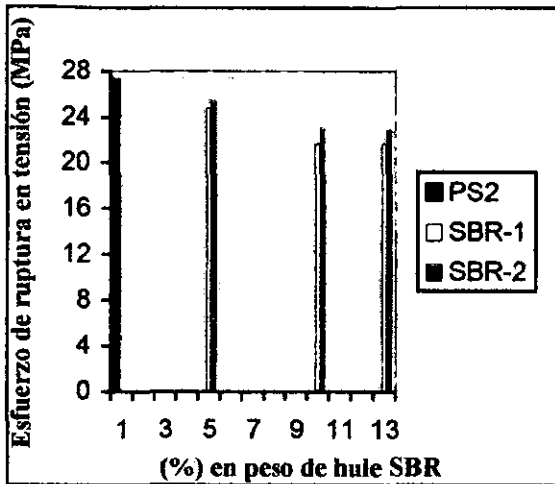


Fig. 4-19. Esfuerzo de ruptura en tensión vs (% en peso de hule SBR, para las mezclas con hule estrella.

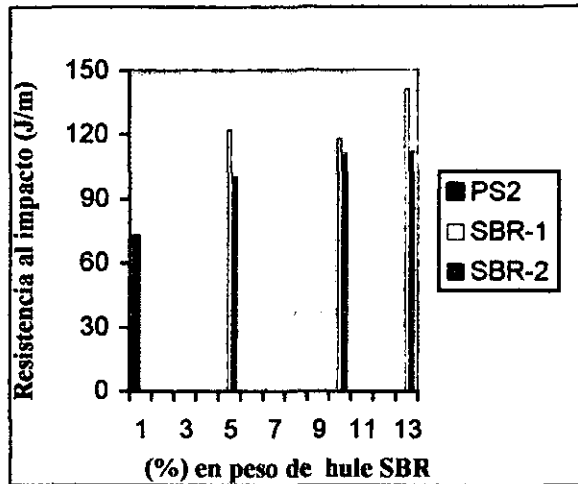


Fig. 4-20. Resistencia al impacto vs (% en peso de hule SBR, para las mezclas con hule estrella.

Para las mezclas con hule lineal se tiene:

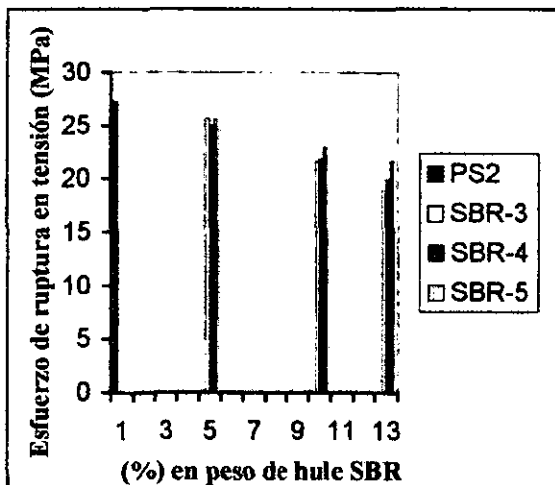


Fig. 4-21. Esfuerzo de ruptura en tensión vs (% en peso de hule SBR, para las mezclas con hule lineal.

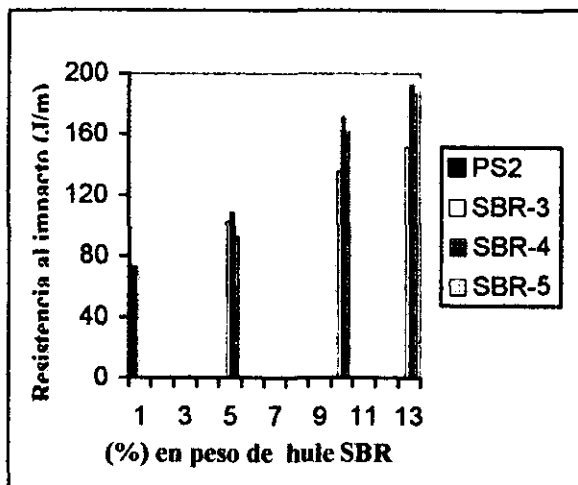


Fig. 4-22. Resistencia al impacto vs (% en peso de hule SBR, para las mezclas con hule lineal.

Finalmente, para las mezclas con hule multibloque, se tiene:

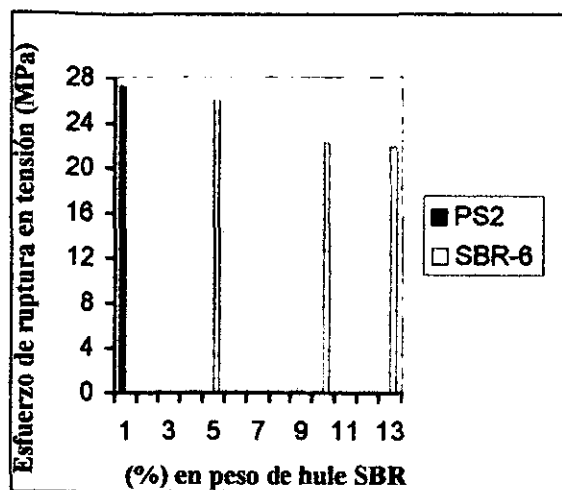


Fig. 4-23. Esfuerzo de ruptura en tensión vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas con hule lineal.

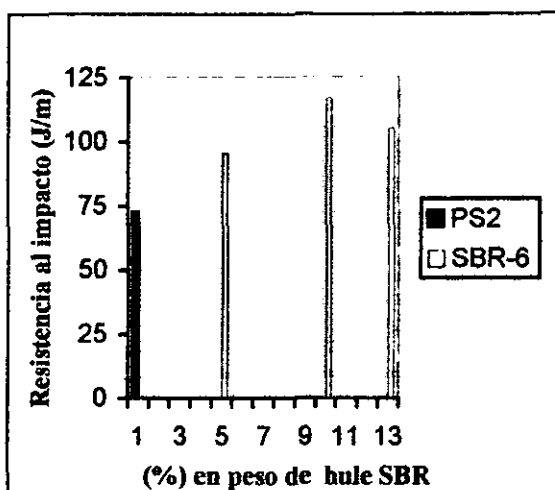


Fig. 4-24. Resistencia al impacto vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas con hule lineal.

Cabe notar, que los valores de la resistencia al impacto para un contenido de 13% de hule, disminuyen. Lo que no sucede para alguna otra mezcla.

4.1.6 Comportamiento mecánico en microdureza

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, por un lado son solamente una representación en dos dimensiones de la figura real que existe en tres dimensiones: Por otro lado, ayudan a describir las diferentes fases poliméricas, así como la presencia de hoyos. En términos generales, es difícil cuantificar la profundidad de dichos hoyos. Sin embargo la prueba de microdureza podría ser usada como una manera indirecta de evaluar tales estructuras tridimensionales.

En este sentido, la tabla 4-12 muestra los resultados correspondientes a la microdureza de las mezclas que utilizaron la matriz PS2, las de mayor impacto.

código	Identación (μm)	Microdureza Hv
PS2	34.9	15.2
PS2+5 (E-70/30)	37.5	13.2
PS2+5 (E-60/40)	36.0	14.3
PS2+5 (L-75/25)	37.1	13.4
PS2+5 (L-70/30)	38.1	12.8
PS2+5 (L-60/40)	37.0	13.5
PS2+5 (M-57/43)	37.6	13.1
PS2+10 (E-70/30)	39.5	11.9
PS2+10 (E-60/40)	37.8	13.0
PS2+10 (L-75/25)	37.1	13.4
PS2+10 (L-70/30)	40.5	11.3
PS2+10 (L-60/40)	38.0	12.8
PS2+10 (M-57/43)	37.8	13.0
PS2+13 (E-70/30)	40.6	11.2
PS2+13 (E-60/40)	40.0	11.6
PS2+13 (L-75/25)	37.6	13.1
PS2+13 (L-70/30)	43.8	9.6
PS2+13 (L-60/40)	41.6	10.7
PS2+13 (M-57/43)	40.9	11.1

Tabla 4-12. Microdureza de las mezclas, que usan como matriz el poliestireno PS2

En primera instancia, se observa que **conforme aumenta el contenido de hule en las mezclas, los valores de la microdureza disminuyen**. Es decir, al existir mayor cantidad de hule, la superficie de las mezclas contiene mayor número de hoyos, provocados en principio por el acomodo de las partículas de hule.

Las mezclas con hule SBR-3, presentan los valores más altos de microdureza (o bien con las menores identaciones). Estas mezclas tuvieron los valores más bajos de *esfuerzo de cedencia* y de *módulo elástico*, tanto en tensión como en flexión. Así como valores intermedios de energía de impacto. Por el contrario, las mezclas con los valores más bajos de microdureza fueron las que usaron el hule SBR-4, cuyos valores de resistencia al impacto son los más altos (figura 4-25).

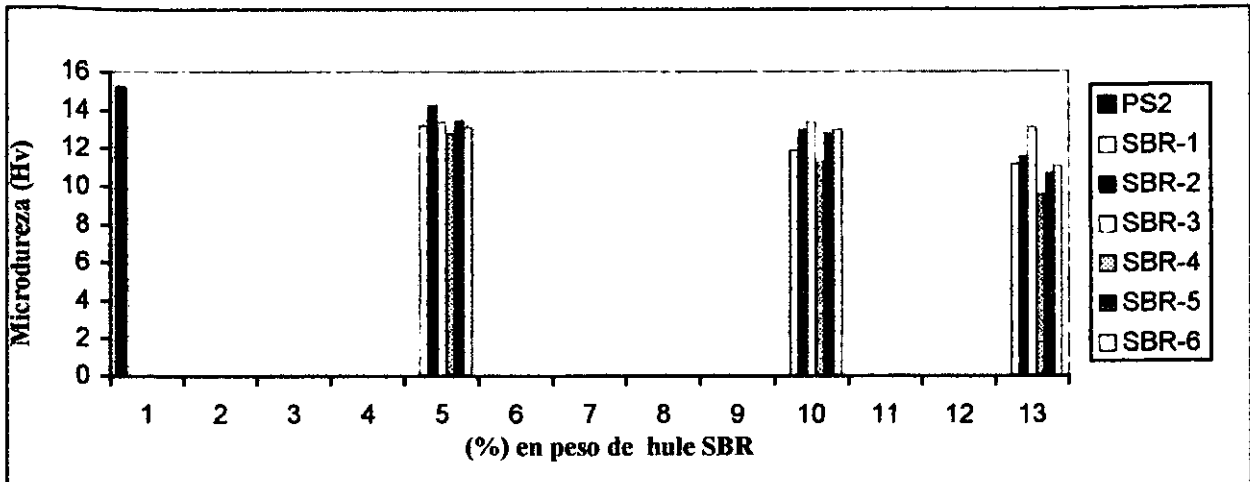


Fig. 4-25. Microdureza vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz poliestireno PS2.

Para las mezclas que utilizaron hule de macroestructura lineal, se encuentra el valor de microdureza más bajo cuando se tiene el 70% de butadieno. Valor que aumenta para contenidos por abajo y por encima de éste porcentaje. Este comportamiento es totalmente opuesto al de la resistencia al impacto.

Además, es importante observar, que si en la macroestructura lineal se disminuye tan sólo un 5% de butadieno [de 75% (SBR-3) a 70% (SBR-4)], entonces la superficie en las mezclas es menos homogénea (figuras 4-26 y 4-27). Característica que hace disminuir la mayoría de los valores en propiedades mecánicas, como la microdureza y los módulos elásticos en tensión y en flexión.



Fig. 4-26. Mezcla de 90% PS2+10% SBR-3

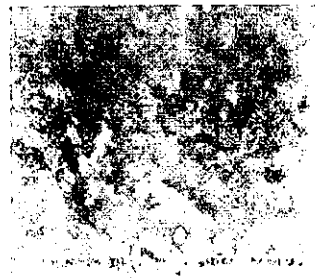


Fig. 4-27. Mezcla de 90% PS2+10% SBR-4

Es posible asumir que la poca homogeneidad en las mezclas con hule SBR-4, permite una mayor indentación. Es importante mencionar que las superficies de las muestras antes de someterlas a carga fueron pulidas a terminación espejo.

Tanto para las mezclas que utilizaron hules de macroestructura estrella ó mutibloque, se observa, que conforme aumenta el contenido de butadieno, los valores en microdureza disminuyen.

Finalmente, de acuerdo al diámetro promedio de las partículas de hule (de 0.4 a 5 μm) y a la indentación obtenida de 36.0 a 43.8 μm , es posible predecir que el tamaño promedio de las partículas es aproximadamente 1/8 de la profundidad de los hoyos.

4.2 COMPORTAMIENTO REOLOGICO

4.2.1 Indice de flujo en fundido (MFI)

Los resultados del *indice de flujo en fundido* (MFI) se muestran en la tabla 4-13. El MFI proporciona información del peso molecular del polímero investigado.

De la tabla 4-13, es posible observar que para todas las mezclas, conforme aumenta el contenido de hule el *indice de flujo en fundido* disminuye, es decir las mezclas se vuelven más viscosas.

código	MFI (g/10 min)
PS	8.74
PS1	6.34
PS2	3.30
PS1+3 (E-70/30)	5.59
PS1+3 (E-60/40)	6.07
PS1+3 (L-75/25)	6.17
PS1+3 (L-70/30)	5.73
PS1+3 (L-60/40)	5.29
PS1+3 (M-57/43)	5.98
PS1+5 (E-70/30)	5.26
PS1+5 (E-60/40)	5.57
PS1+5 (L-75/25)	6.10
PS1+5 (L-70/30)	5.10
PS1+5 (L-60/40)	5.21
PS1+5 (M-57/43)	5.79
PS1+10 (E-70/30)	4.29
PS1+10 (E-60/40)	4.69
PS1+10 (L-75/25)	6.07
PS1+10 (L-70/30)	4.40
PS1+10 (L-60/40)	4.33
PS1+10 (M-57/43)	5.79
PS2+5 (E-70/30)	1.83
PS2+5 (E-60/40)	2.44
PS2+5 (L-75/25)	4.08
PS2+5 (L-70/30)	2.38
PS2+5 (L-60/40)	2.45
PS2+5 (M-57/43)	2.56
PS2+10 (E-70/30)	1.81
PS2+10 (E-60/40)	2.10
PS2+10 (L-75/25)	3.72
PS2+10 (L-70/30)	2.10
PS2+10 (L-60/40)	2.17
PS2+10 (M-57/43)	2.33
PS2+13 (E-70/30)	1.17
PS2+13 (E-60/40)	1.77
PS2+13 (L-75/25)	3.69
PS2+13 (L-70/30)	2.00
PS2+13 (L-60/40)	2.06
PS2+13 (M-57/43)	1.82

Tabla 4-13. Indice de fluencia en fundido(MFI), de las mezclas

1. Cuando se utiliza la matriz PS1, la mezcla con mayor índice de flujo en fundido y por tanto más fácil de procesar, fue la de 97% PS1+3% SBR-3. Mientras que la más difícil de procesar fue la de 90% PS1+10% SBR-1.

En la figura 4-28, se observa que conforme aumenta el contenido de hule, los valores del *índice de flujo en fundido* disminuye. Con excepción de las mezclas con hule lineal (SBR-3) ó multibloque (SBR-6), en donde los valores casi permanecen constantes.

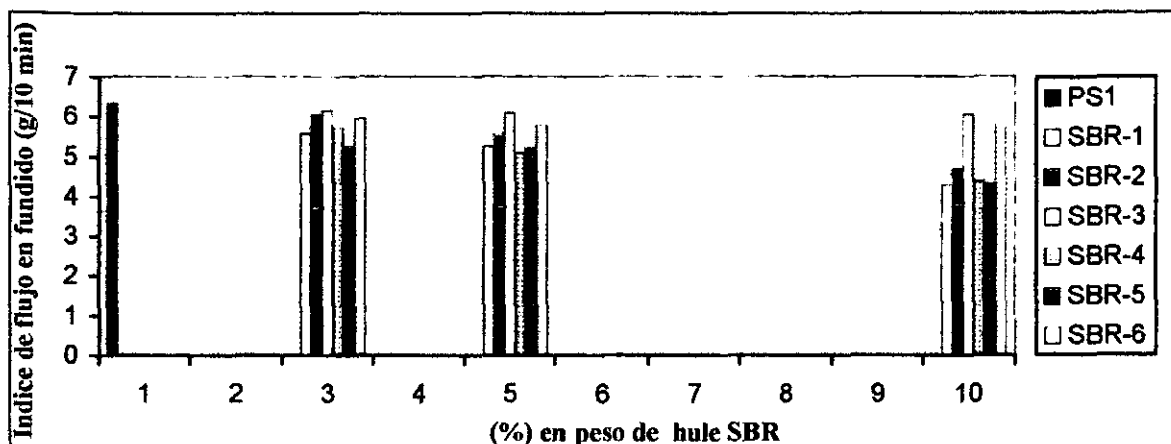


Fig. 4-28. Índice de flujo en fundido vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz PS1.

Con base en las características de los hules, se observa que para la macroestructura estrella conforme aumenta el contenido de butadieno, los valores del *índice de flujo en fundido* disminuyen. Sin embargo para los hules de macroestructura lineal sucede lo contrario, es decir, si aumenta el contenido de butadieno las mezclas se vuelven más viscosas.

2. Para las mezclas que utilizan la matriz PS2, se obtuvo el valor más alto de índice de flujo en fundido para la mezcla de 95% PS2+5% SBR-3. Por el contrario, la mezcla más difícil de procesar fue la de 87% PS2+13% SBR-1 (figura 4-29). Resultados similares, a los obtenidos para las mezclas que utilizaron la matriz PS1.

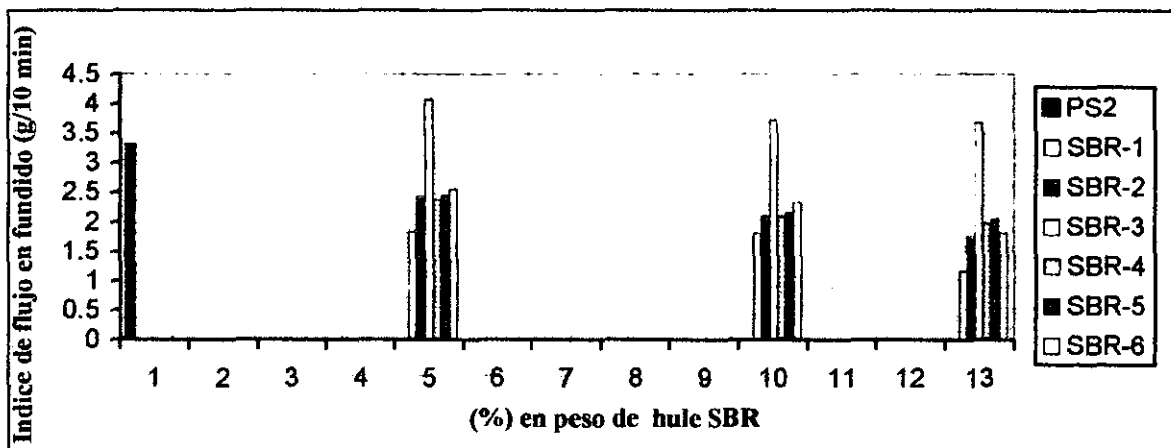


Fig. 4-29. Índice de flujo en fundido vs (%) en peso de hule SBR, para las mezclas que utilizaron la matriz PS2.

El grado de dificultad para manufacturar las mezclas, de la más difícil a la más fácil, se puede observar en la figura 4-29. El orden de las mezclas es: SBR-3 (lineal), SBR-6 (multibloque), SBR-5 (lineal), SBR-4 (lineal), SBR-2 (estrella) y SBR-1 (estrella).

Con base en las características de los hules. Para las mezclas que utilizan hules SBR de macroestructura estrella, conforme aumenta el contenido de butadieno las mezclas se vuelven menos viscosas y por tanto más fáciles de manufacturar. Comportamiento similar al de las mezclas que utilizan la matriz PS1.

Sin embargo, para las mezclas que utilizan el hule SBR de macroestructura lineal, existe un valor mínimo del *índice de flujo en fundido* cuando se tiene un 70% de butadieno, siendo mayor para los otros dos contenidos (75% y 60%).

Las mezclas más difíciles de procesar (figura 4-30), presentan una superficie muy homogénea con partículas de hule. Por el contrario, las mezclas más fáciles de procesar (figura 4-31), presentan muy poca homogeneidad, ya que existe mayor polidispersidad de partículas y un intervalo de tamaños más grande (entre 1 y 8 μm).



Fig. 4-30. Mezcla de 87% PS2+13% SBR-1



Fig. 4-31. Mezcla de 87% PS2+13% SBR-3

Una vez caracterizadas, las 36 diferentes tipos de mezclas y las dos matrices de poliestireno (PS1 y PS2), mediante las pruebas mecánicas de: *tensión, flexión, resistencia al impacto y microdureza*, así como bajo la caracterización reológica del *índice de flujo en fundido*, se buscó el conjunto de mezclas con: 1) la mayor resistencia al impacto, 2) adecuadas propiedades mecánicas y 3) fáciles de procesar, para continuar con la investigación.

Las mezclas que cumplieron con estos requisitos fueron las que utilizaron la matriz poliestireno PS2. Sobre las cuales se centraron los estudios de espectroscopia FT-infrarroja y FT-Raman, así como de la caracterización térmica mediante TGA y DSC.

4.3 ASIGNACION DE BANDAS POR ESPECTROSCOPIA

4.3.1 Espectroscopia FT-infrarroja y FT-Raman

El espectro FT-infrarrojo de la matriz poliestireno PS2 (figura 4-32), muestra tres regiones claramente identificadas :

1. 3076-2844 cm^{-1} correspondiente a los modos de estiramiento de los enlaces C-H
2. 1590-1442 cm^{-1} correspondiente a los modos de estiramiento del doble enlace C=C (anillo aromático)
3. 745-689 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones bending-wagging de los enlaces C-H.

Las bandas más intensas fueron encontradas a 3020, 2914, 1485, 1442, 745, 689 y 534 cm^{-1} , con las cuales se puede hacer una evaluación de la estructura molecular de la matriz poliestireno PS2.

Conforme a la literatura sobre espectroscopia FT-infrarroja [16, 19-20, 37-39], se mencionan siete bandas características para el poliestireno a 1612, 1492, 1218, 1028 y 540 cm^{-1} . De las cuales, sólo se detectan dos: a 534 cm^{-1} (seis unidades menor que la banda de 540 cm^{-1}) y 1485 cm^{-1} (siete unidades menor que la banda de 1492 cm^{-1}).

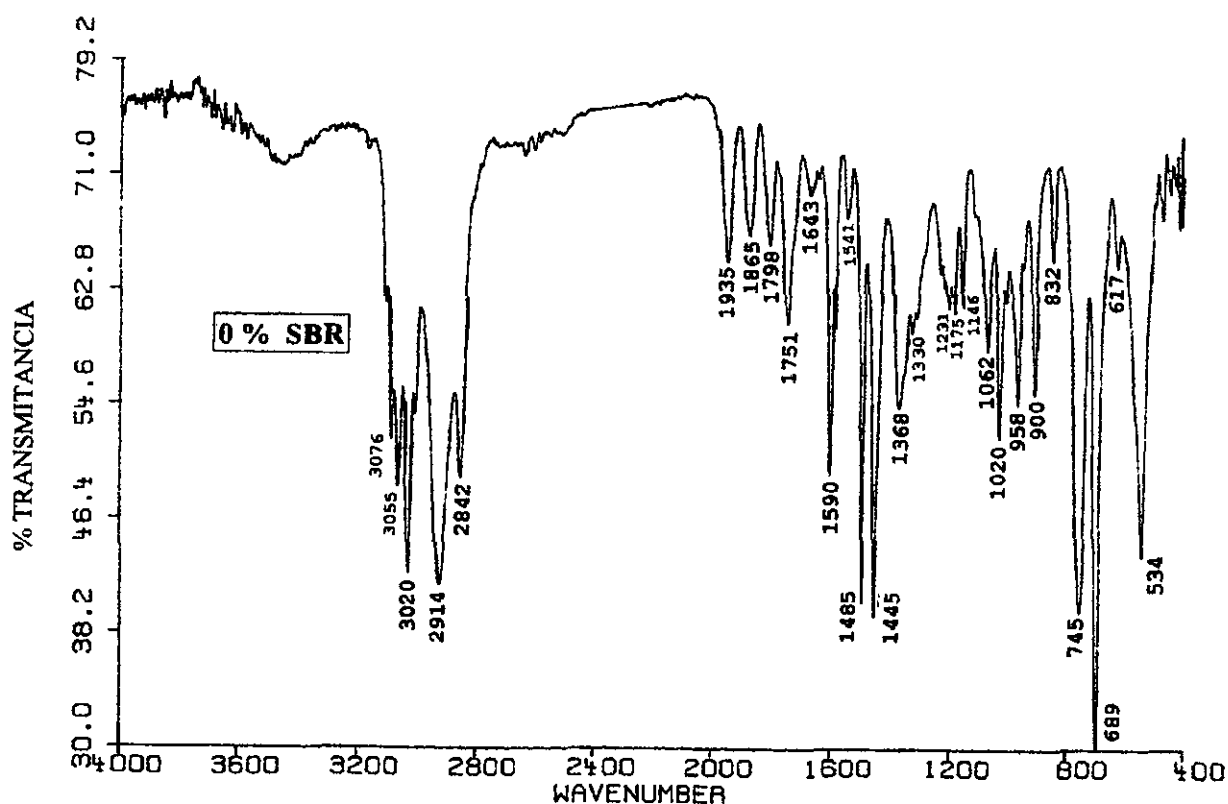


Figura 4-32. Espectro FT-infrarrojo de la matriz poliestireno PS2

En el espectro FT-Raman de la matriz poliestireno PS2 (figura 4-33), es posible encontrar las siguientes regiones:

1. 3050-2850 cm^{-1} correspondiente a los modos de estiramiento de los enlaces C-H
2. 1597-1578 cm^{-1} correspondiente a los modos de estiramiento de los enlaces C=C

Estas regiones también aparecen en el espectro infrarrojo. Sin embargo, en el espectro Raman aparecen tres regiones que no son activas en infrarrojo:

3. 1191-1145 cm^{-1} y 1023-997 cm^{-1} correspondientes a los modos de deformación de los enlaces C-H
4. 790-758 cm^{-1}

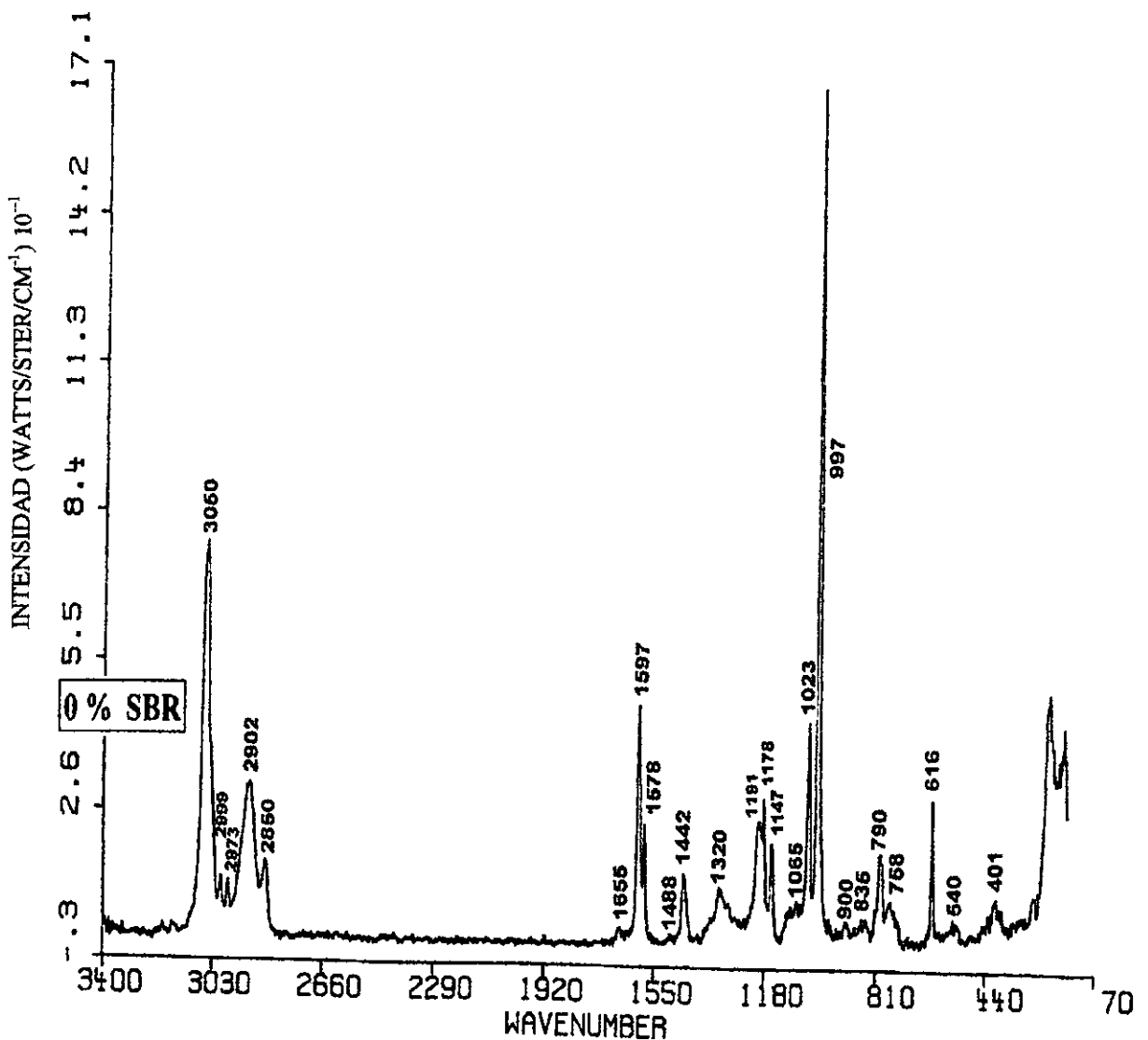


Figura 4-33. Espectro FT-Raman de la matriz poliestireno PS2

Conforme a la literatura [16, 19-20, 37-39], en los espectros FT-Raman del poliestireno existen tres bandas intensas a 1190, 1184 y 1155 cm^{-1} , las cuales prácticamente se localizan en la región 1191-1145 cm^{-1} del espectro obtenido. También en la literatura, se señala una banda intensa a 788 cm^{-1} , la cual se localiza en la región 790-758 cm^{-1} .

En ambos espectros (FT-infrarrojo y FT-Raman), es posible detectar más bandas que las reportadas por espectroscopía infrarroja y Raman sin Transformada de Fourier. De aquí la importancia de las espectroscopías utilizadas.

De acuerdo con los resultados de las propiedades mecánicas, las mezclas que más resistieron el impacto fueron las de **PS2+SBR-4**. Por lo cual, en las figuras 4-34 y 4-35, se presentan los espectros FT-infrarrojo y FT-Raman, respectivamente, de la matriz poliestireno y de las mezclas con diferentes contenidos de hule SBR-4.

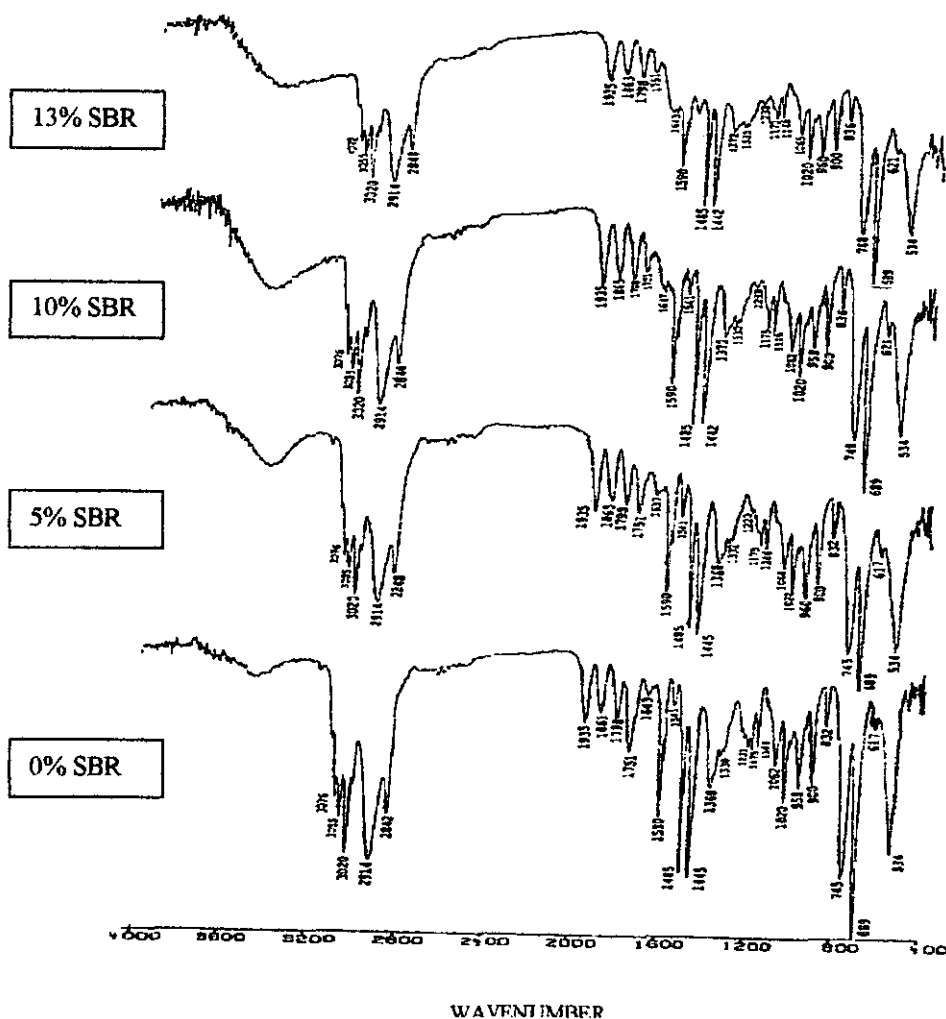


Figura 4-34. Espectros FT-infrarrojos de las mezclas más resistentes al impacto, como función del contenido de hule SBR-4

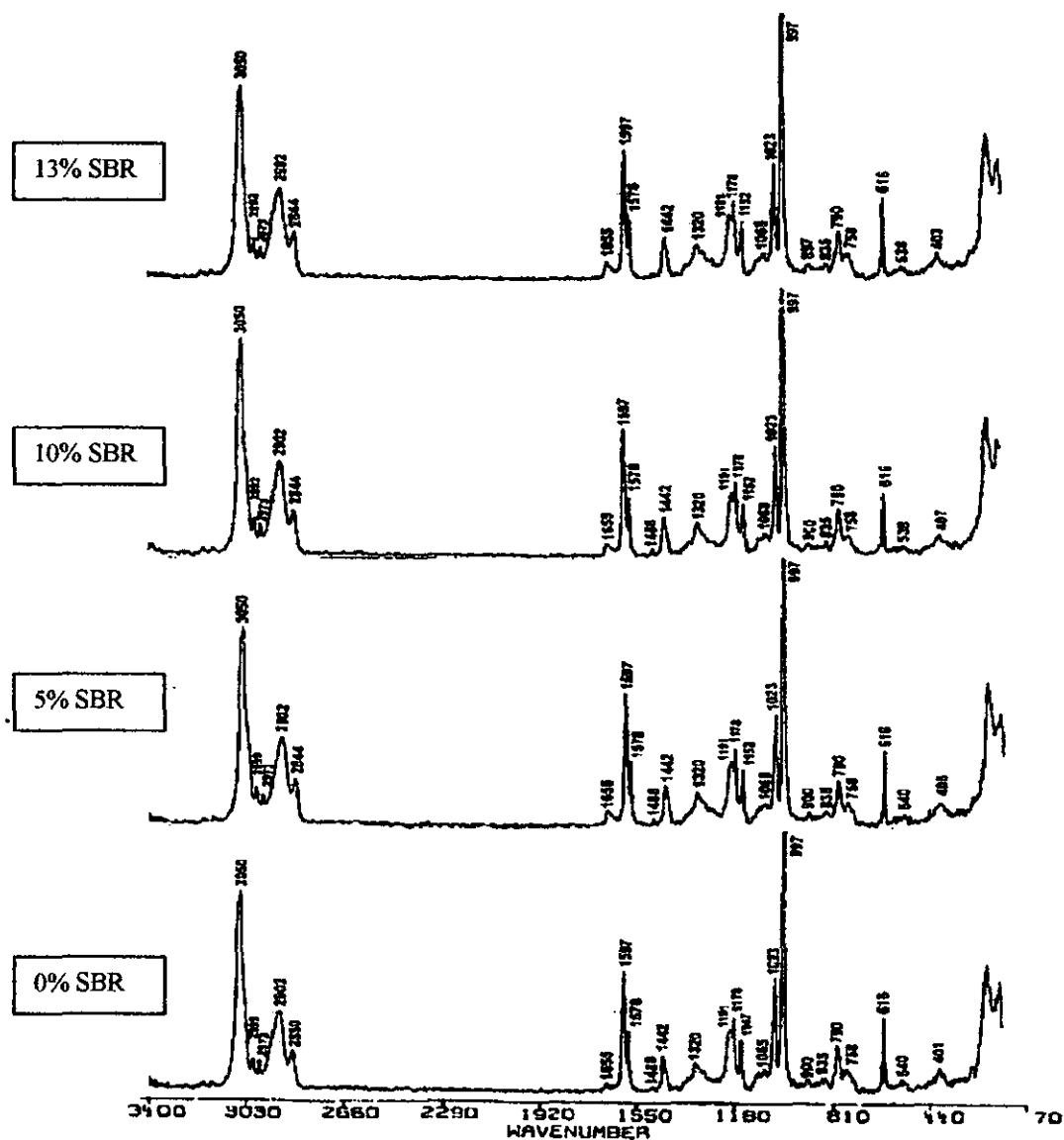


Figura 4-35. Espectros FT-Raman de las mezclas más resistentes al impacto, como función del contenido de hule SBR-4

De acuerdo a la literatura [19-20, 37-39], las bandas características para hules de estireno/butadieno (SBR), son de acuerdo a la siguiente tabla.

Espectroscopía/Configuración	<i>trans-1,4-</i>	<i>cis-1,4-</i>	<i>vinilo</i>
FT-infrarroja	1667 y 967 cm^{-1}	1646 y 740 cm^{-1}	3072, 1642 y 910 cm^{-1}
Raman	1665 y 965 cm^{-1}	1650 y 1306 cm^{-1}	3074, 2987, 1640 y 910 cm^{-1}

Tabla 4-14. Bandas características FT-infrarroja y FT-Raman para los hules (SBR) en las mezclas.

El análisis espectroscópico de las mezclas debe ser minucioso, ya que las configuraciones sólo varían por una diferencia mínima en el número de onda (cm^{-1}).

1. La configuración *cis-1,4-* (1646 cm^{-1}) es sólo cuatro unidades mayor que la configuración *vinilo* (1642 cm^{-1}), cuando se utiliza espectroscopia FT-infrarroja.
2. Algo similar sucede para la espectroscopia FT-Raman, ya que la configuración *cis-1,4-* (1650 cm^{-1}) es sólo diez unidades mayor que la configuración *vinilo* (1640 cm^{-1}).

Estas observaciones se toman en cuenta, ya que la resolución del equipo es de sólo 4 cm^{-1} . Si se utiliza la espectroscopia FT-infrarroja, se está en el límite entre ambas configuraciones (*cis-1,4-* y *vinilo*). De aquí, la importancia de la asignación de las bandas.

En la caracterización espectroscópica, también es importante tomar en consideración las características de los hules. En este caso, las del hule SBR-4:

Contenido de butadieno (% peso)	Contenido de estireno (% peso)	Macro estructura	Microestructura			Peso Molecular	
			<i>trans-1,4-</i>	<i>cis-1,4-</i>	<i>vinilo 1,2</i>	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)
70	30	Lineal	53	38	9	220 000	207 000

Se observan dos puntos importantes:

1. Mayor contenido de butadieno que de estireno.
2. Porcentajes en orden decreciente de las configuraciones *trans-1,4-*, *cis-1,4* y *vinilo 1,2*.

Con base en los espectros obtenidos (figuras 4-34 y 4-35), la tabla 4-15 muestra la detección de las bandas para las configuraciones *cis-1,4-*, *trans-1,4-* y *vinilo 1-2*, presentes en el hule SBR-4.

Configura.	% SBR						Asignación	
	5		10		13		FT-IR	RAMAN
	FT-IR	RAMAN	FT-IR	RAMAN	FT-IR	RAMAN		
<i>trans-1,4-</i>	960		958		1661		$\nu(\text{C}=\text{C})$ (aromático)	
					960		$\gamma_w(\text{CH})$ [fuera-de-plano]	
<i>cis-1,4-</i>		1656	1647	1655		1655	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (aromático)	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (aromático)
	745		748		748		$\delta_w(\text{CH})$ [fuera-de-plano]	
	3076		3076		3072		$\nu(\text{CH})$ (aromático)	
<i>vinilo 1,2</i>		2999		2992		2992	$\nu(\text{C}-\text{C})$ (aromático)	$\nu(\text{CH})$
	1637				1643			
	900	900	900	900	900	897	$\delta_w(\text{CH})$ [fuera-de-plano]	anillo "breathing"

Tabla 4-15. Bandas FT-infrarroja y FT-Raman de la contribución del hule SBR-4, en las mezclas más resistentes al impacto.

Mezclas con el 5% de hule

Mediante *espectroscopía FT-infrarroja* se detectan bandas a:

1. 960 cm^{-1} correspondientes a la configuración *trans-1,4-* [la de mayor porcentaje en la microestructura del hule, (53%)]. Pero no se detectó la banda a 1667 cm^{-1} .
2. 745 cm^{-1} correspondientes a la configuración *cis-1,4-* [el segundo mejor porcentaje en la microestructura, (38%)]. Pero no se detectó la banda a 1646 cm^{-1} .
3. 3076 , 1637 y 900 cm^{-1} correspondientes a la configuración *vinilo 1,2*. Las tres bandas reportadas en la literatura.

Por *espectroscopía FT-Raman* :

1. Para la configuración *trans-1,4-* no se detecta ninguna de las dos bandas reportadas.
2. Para la configuración *cis-1,4-* se detecta la banda a 1656 cm^{-1} , pero no la banda a 1306 cm^{-1} .
3. Finalmente para la configuración *vinilo 1,2* se detectan dos de las cuatro bandas, a 2999 y 900 cm^{-1} .

Conforme a estos resultados, se observa que cada una de las espectroscopías detecta diferentes bandas. Lo que permite tener más información de la fase elastomérica de las mezclas.

Mezclas con el 10% de hule

Mediante *espectroscopía FT-infrarroja* :

1. Para la configuración *trans-1,4-* sucede lo mismo que para mezclas con el 5% de hule, es decir sólo se detecta la banda a 958 cm^{-1} , pero no la banda a 1667 cm^{-1} .
2. Para la configuración *cis-1,4-* si se detectan las dos bandas reportadas en la literatura: a 1647 y 748 cm^{-1} . Lo cual quiere decir que al aumentar 5% de hule, es posible detectar más bandas.
3. Por último, para la configuración *vinilo 1,2* se detectan dos de las tres bandas reportada: a 3076 y 900 cm^{-1} . La banda a 1642 cm^{-1} , que había sido detectada para el 5% de hule, ahora no aparece.

Por *espectroscopía FT-Raman*, las bandas detectadas son las mismas que las encontradas para las mezclas con el 5% de hule.

Mezclas con el 13% de hule

Mediante *espectroscopía FT-infrarroja* :

1. Se detectan las dos bandas reportadas para la configuración *trans-1,4-*
2. Para la configuración *cis-1,4-* sólo se detectan dos de las tres bandas. No se detecta la banda a 1646 cm^{-1} (la cual se detectó en las mezclas con el 5% de hule).
3. Se detectan las tres bandas para la configuración *vinilo 1,2*.

La *espectroscopía FT-Raman*, detecta las mismas bandas que para las mezclas con el 5 y 10% de hule.

En términos generales, la mezcla en la cual se pudieron detectar más bandas (conforme a la literatura), fue la de mayor porcentaje de hule (13%).

En la siguiente tabla, se presentan las bandas más intensas para el poliestireno y para el hule SBR reportadas en la literatura (las dos columnas de la izquierda). También se presentan las bandas detectadas para las mezclas más resistentes al impacto: 87%PS2+13% SBR-4.

POLIESTIRENO		SBR		MEZCLA	
FT-IR	RAMAN	FT-IR	RAMAN	FT-IR	RAMAN
3060	3055		3055	3055	3044
	2978				
2924	2900	2916	2915	2917	2902
2844	2848		2842	2848	2844
	1631				
1612	1600	1601		1590	1597
1600	1584				
	1578				
1492	1440	1437	1438	1442	1442
1442	1365				
1360	1330				
	1320				1320
1218	1190				
	1184				1178
	1155				1152
	1034				1033
1028	1023			1020	
	1000	994	1000		997
	840				
	788				790
757	765			745	
694		699		689	
	620		620		616
540	410			538	

Tabla 4-16. Bandas más intensas FT-Infrarrojo y FT-Raman de: a) poliestireno y hule SBR (según la literatura) y de b) la mezcla más resistente al impacto: 87%PS2+13% SBR-4

Hay ocho regiones (marcadas en negritas), en donde coinciden las bandas más intensas de los dos componentes (poliestireno y hule SBR) y de la mezcla. Por ejemplo, la región de 3060 a 3044 cm^{-1} puede servir como referencia, para el seguimiento de la contribución de ambas fases en las mezclas.

jemplo, la región de 3060 a 3044 cm^{-1} puede servir como referencia, para el seguimiento de la contribución de ambas fases en las mezclas.

Finalmente, en los espectros FT-infrarrojo y FT-Raman de las mezclas más resistentes al impacto, las bandas correspondientes a la matriz poliestireno a: 1612 , 1360 , y 1218 cm^{-1} , no aparecen como intensas (cuando se utiliza espectroscopía FT-infrarroja). Lo mismo sucede para las bandas a: 2978 , 1631 , 1584 , 1365 , 1330 , 1190 , 840 y 410 cm^{-1} (cuando se utiliza espectroscopía FT-Raman). La mezcla hace que se intensifiquen algunas bandas y otras disminuyan, lo que permite evaluar el comportamiento estructural de la mezcla.

4.4 COMPORTAMIENTO TERMICO

4.4.1 Análisis por TGA y DSC

En la figura 4-36, se muestra la curva de *pérdida de masa [(%) en peso] vs temperatura de calentamiento* de la matriz poliestireno PS2. Se observa que a una temperatura de 448.09°C (indicada por la primera derivada de la curva de *pérdida de peso*), la matriz empieza a degradarse. Es decir, algunos enlaces empiezan a romperse, como: 1) los de carbono e hidrógeno (C-H). Cuyos modos de vibración γ_w son detectados en la banda a 689 cm^{-1} [espectroscopía FT-infrarroja]. 2) los anillos aromáticos, cuyos modos de vibración δ son detectados en la banda a 616 cm^{-1} [espectroscopía FT-Raman].

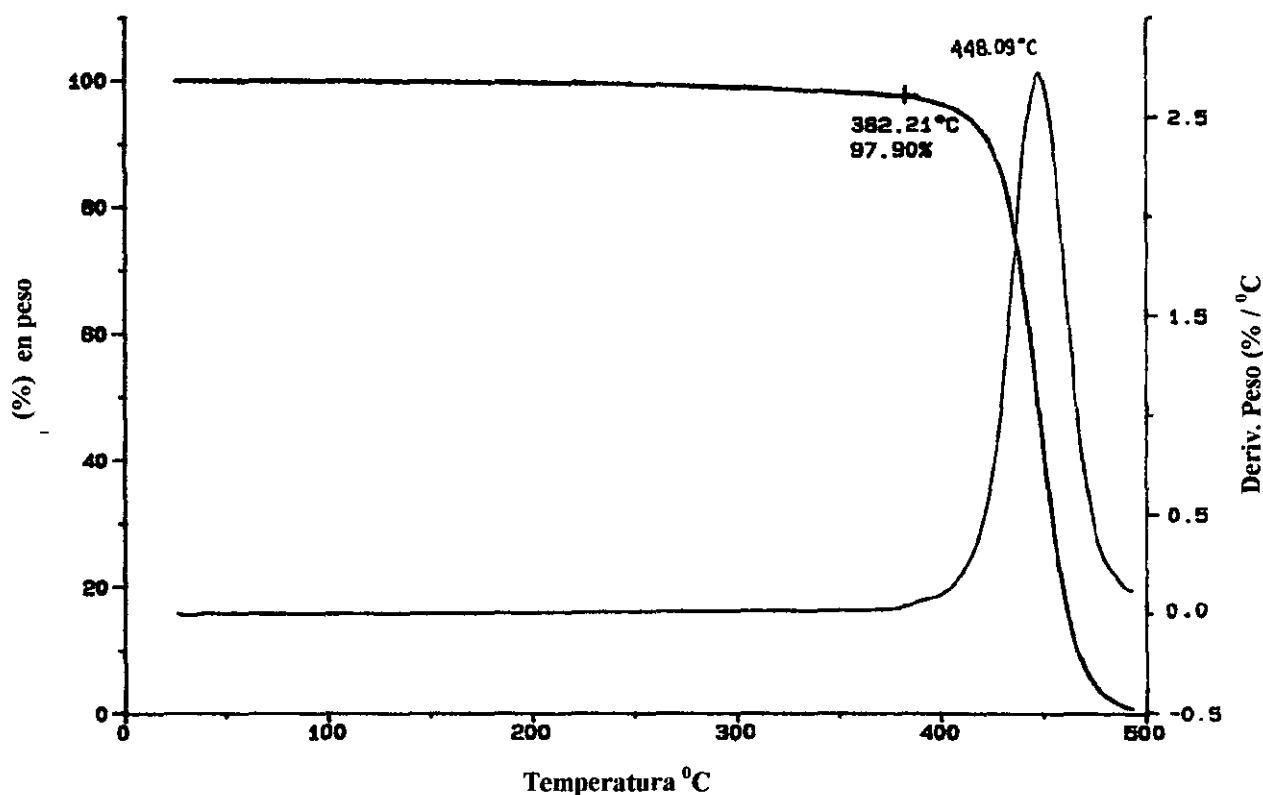


Figura 4-36. Porcentaje en peso vs temperatura, de la matriz poliestireno PS2.

Es importante mencionar, que la matriz PS2 mantuvo un porcentaje máximo del 97.9% de su peso original, hasta una temperatura de calentamiento de 382.21°C. Esto manifiesta una muy buena estabilidad térmica de la matriz.

La temperatura de fusión de la matriz poliestireno PS2 de 448.09 °C, es muy superior a la reportada en la literatura para el poliestireno común de 240.0°C. Esta diferencia de 208.09°C, se debe al tipo de matriz poliestireno usada y al 8% (en peso) de polibutadieno empleado en su fabricación.

En la figura 4-37, se muestra la curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la matriz poliestireno PS2. Se observa un cambio del calor específico (C_p) en el intervalo de temperatura de 95.01 a 102.10°C, con una razón de *flujo de calor* de -0.047 (W/g). La temperatura de transición vítrea (T_g) se localiza a 99.11°C. Esta temperatura es menor a la reportada en la literatura para el poliestireno común (100°C). De nueva cuenta, ésta disminución se debe al 8% (en peso) de polibutadieno añadido al poliestireno PS2, en su fabricación.

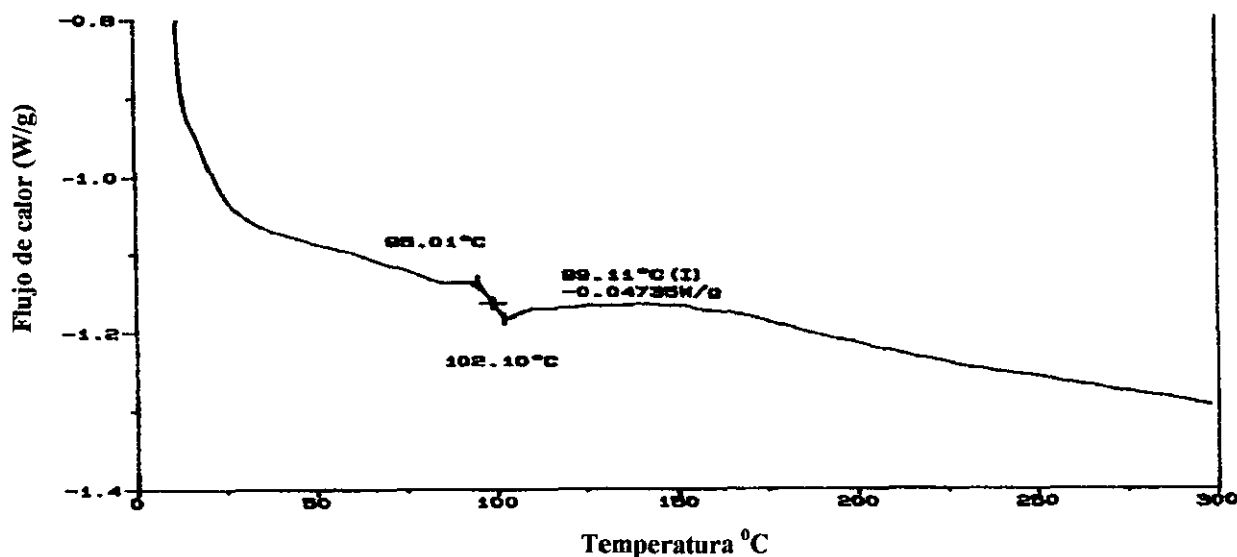


Figura 4-37. Flujo de Calor vs temperatura de la matriz poliestireno PS2.

Una vez establecido el comportamiento térmico para la matriz poliestireno PS2, se llevó a cabo la caracterización térmica de las mezclas más resistentes al impacto.

Los resultados para la termogravimetría, se muestran en la tabla 4-17 y en la figura 4-38.

Mezcla	(%) de masa	Temperatura del (%) de masa (°C)	Temperatura de fundido (T_m) (°C)
PS2	97.90	382.21	448.09
95 % PS2 + 5% SBR-4	95.95	385.48	448.80
90 % PS2 + 10% SBR-4	97.96	384.62	461.90
87 % PS2 + 13% SBR-4	97.69	389.42	467.14

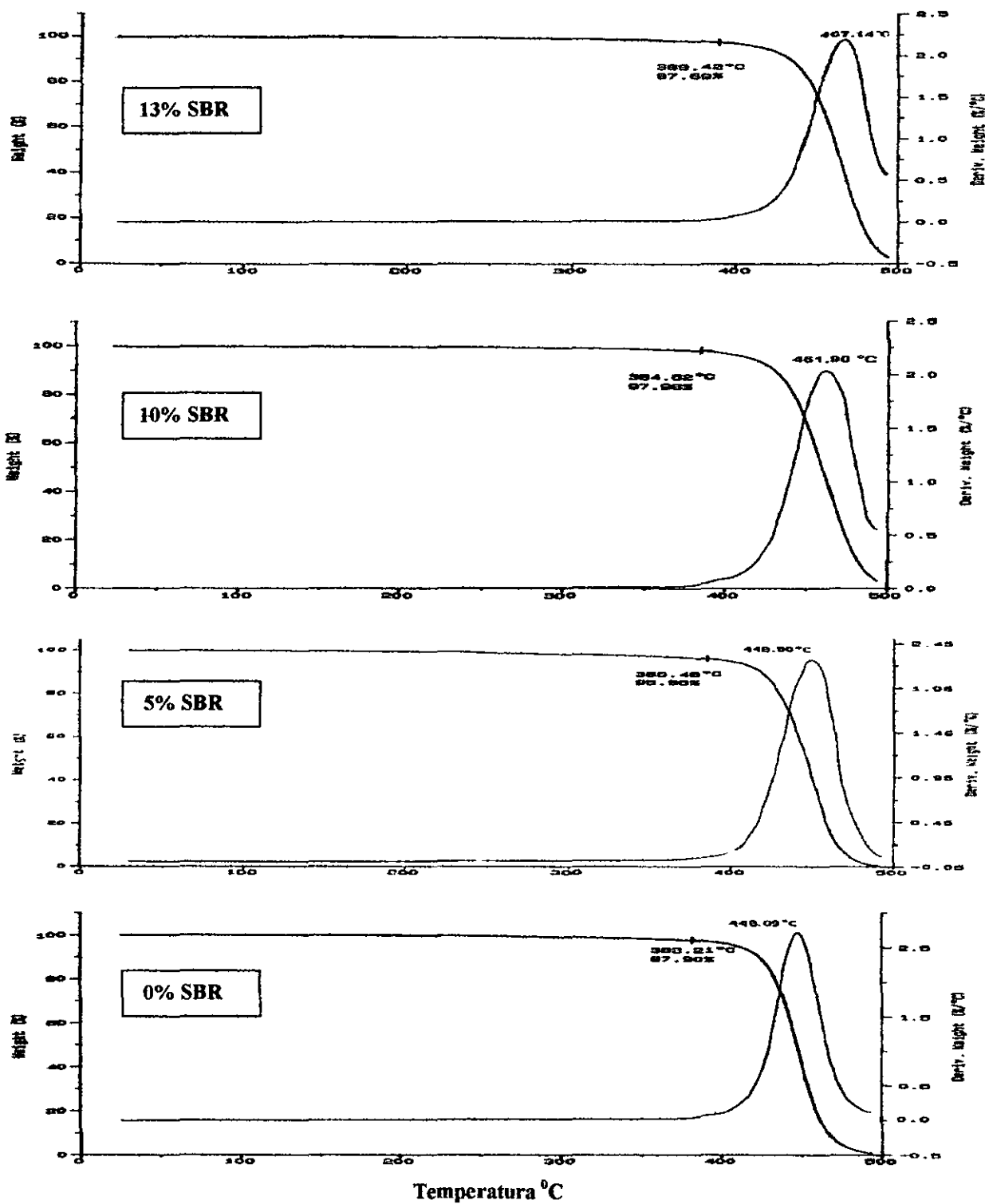


Figura 4-38. Curvas TGA de la matriz poliestireno PS2 y las mezclas más resistentes al impacto.

En primera instancia, cuando aumenta el contenido de hule, la temperatura de fundido también aumenta. Para la mezcla con el mayor contenido de hule (87% PS2+13% SBR-4), el aumento es de 19.05°C, respecto al valor de la matriz poliestireno PS2. También para las otras dos mezclas existe aumento: de 0.71°C para la mezcla con el 5% de hule y de 13.81°C para la mezcla con el 10% de hule.

Es evidente que con el aumento de hule, existe un reforzamiento mecánico. Que permite tener mezclas más resistente y por lo tanto más difíciles de degradar.

Por otro lado, también existe una adecuada estabilidad térmica para las mezclas. Ya que su porcentaje de masa, se mantiene en el intervalo del 95.95% al 97.69%, para temperaturas que van de 385.48°C a 389.42°C. (figura 4-38).

Las curvas de la calorimetría diferencial de barrido, se muestran en la tabla 4-18 y en la figura 4-39.

Mezcla	ΔT (°C)	Temperatura de transición vítrea (T_g) (°C)	Flujo de calor (W/g)	Pico exotérmico (T_c) (°C)
PS2	95.01 – 102.10	99.11	- 0.047	
95 % PS2 + 5% SBR-4	96.15 – 101.07	100.52	- 0.023	
90 % PS2 + 10% SBR-4	95.03 – 101.59	99.80	- 0.025	164.15
87 % PS2 +13% SBR-4	94.43 – 103.72	99.17	- 0.026	162.81

Tabla 4-18. Datos de DSC de la matriz poliestireno PS2 y las mezclas más resistentes al impacto.

Se observa que la temperatura de transición vítrea (T_g) aumenta para los tres diferentes contenidos de hule. El mayor aumento es de tan sólo 1.41°C respecto a la matriz PS2.

Cabe recalcar la presencia de picos exotérmicos (liberación de calor), correspondientes a la temperatura de cristalización (T_c). Se observan para los contenidos de 10 y 13% de hule SBR: a 164.15°C para el primero y 162.81°C para el segundo.

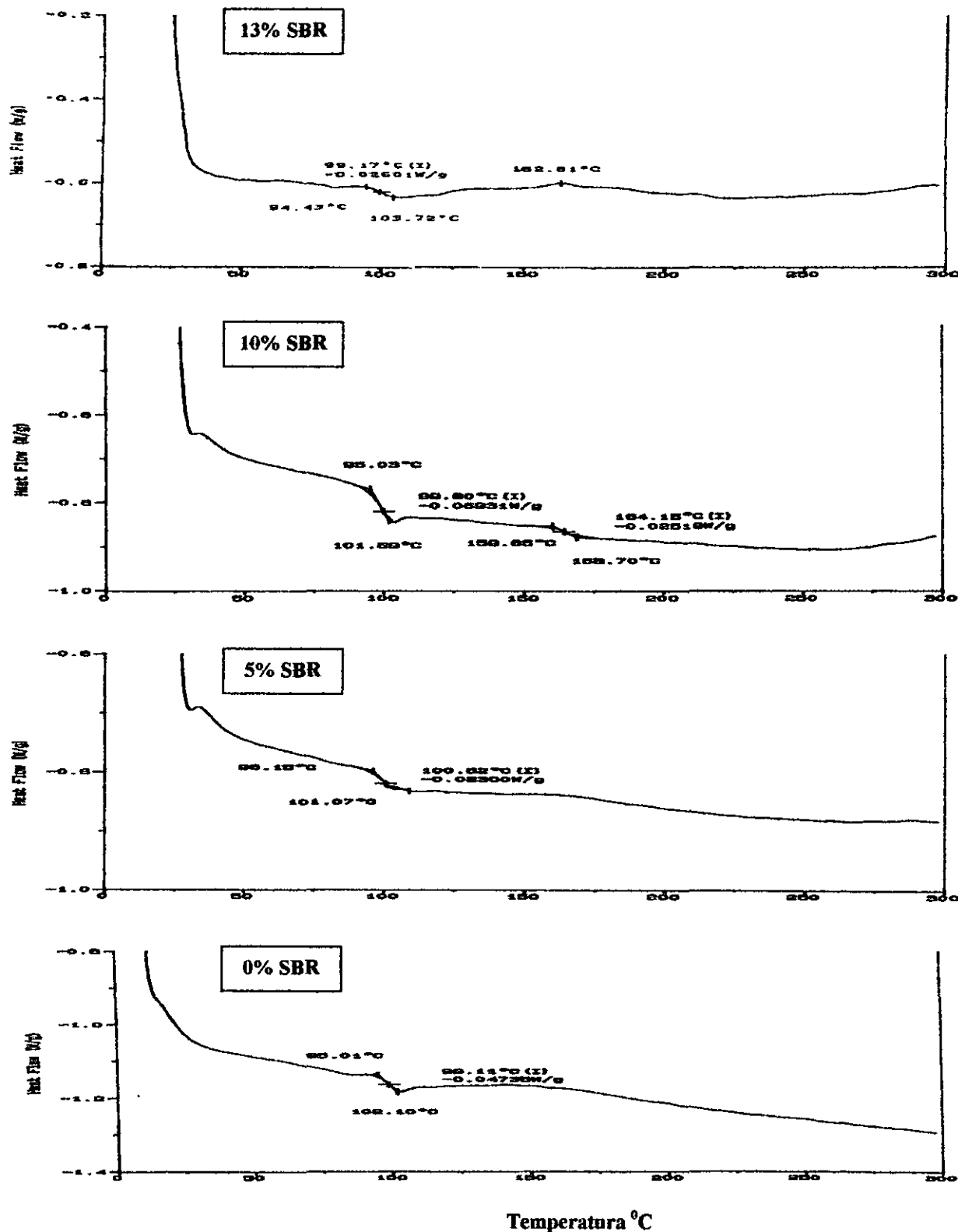


Figura 4-39. Curvas DSC de la matriz poliestireno PS2 y las mezclas más resistentes al impacto.

CAPITULO V

EXPOSICION A LA RADIACION Y RESULTADOS DE LA CARACTERIZACION DE LAS MEZCLAS IRRADIADAS DE POLIESTIRENO+SBR

5.1 EXPOSICION A LA RADIACION

5.1.1 Conceptos básicos

La radioactividad de los átomos es una manifestación del núcleo atómico. Los rayos debidos a ella se designan como alfa (α) con carga positiva, beta (β) con carga negativa y gamma (γ). El núcleo atómico puede manifestarse en diferentes estados de energía. Puede alcanzar estados de excitación mediante absorción de energía y volver a caer al estado fundamental, después de un intervalo de tiempo.

Los rayos gamma, tienen *longitudes de onda* en el intervalo de 3×10^{-11} a 3×10^{-13} m, o bien en términos de la *energía absorbida* por el material irradiado (empleando la relación $E = hc/\lambda$), en el intervalo de 40 keV a 4 MeV.

En términos generales, los rayos gamma emitidos por isótopos radioactivos son monoenergéticos ó, en el peor de los casos, tienen un pequeño número de energías discretas. Por ejemplo, el Cobalto-60, proporciona fotones con energías de 1.17 ó de 1.33 MeV. Otro aspecto importante es la penetración de la radiación gamma en los materiales. La cual se cuantifica de acuerdo a la energía y a la densidad del material testigo. El poder de penetración es mayor al de protones y electrones. Con protones es posible tener una penetración de sólo 7.5 cm; para electrones de 32.5 cm, y para partículas gamma más de 40 cm [26].

Es importante recalcar, que la emisión gamma aparece a 10^{-14} s, después de la formación del núcleo. De modo que la radiación puede observarse al mismo tiempo que la propia transformación del núcleo.

Debido a su naturaleza electromagnética, la interacción de la radiación gamma con la materia es diferente a otro tipo de interacciones. Por un lado, las partículas que tienen contacto con la materia, pueden perder una gran cantidad de energía en una sola transferencia o bien una parte primordial de su energía. Por otro lado, aquellas que no hayan tenido contacto, conservarán su energía y dirección original.

De esta manera, el material testigo reduce la intensidad incidente y el número de fotones transmitidos. La intensidad de la radiación gamma converge de acuerdo a la función $I=I_0 e^{-\mu x}$.

De acuerdo con la energía de emisión y la naturaleza del material testigo, la interacción puede originar tres procesos diferentes: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y formación de pares (figura 5-1). En el efecto fotoeléctrico la radiación gamma transfiere toda su energía ($h\nu$) a un electrón de la capa más externa del átomo. Una pequeña cantidad de la energía se utiliza para el desprendimiento del electrón del átomo y el resto aparece como energía cinética del electrón liberado (fotoelectrón).

El efecto Compton hace patente la propiedad corpuscular de la radiación gamma. El cual subsiste después del choque, pero se vuelve más pobre en energía y cambia su dirección.

En la formación de par, la radiación gamma se transforma en materia al actuar con el campo coulombiano del núcleo atómico. Se produce un par de partículas, un electrón y un positrón. Como la masa del electrón es de 0.51 MeV, para la formación del par se requiere como mínimo una energía gamma de 1.02 MeV.

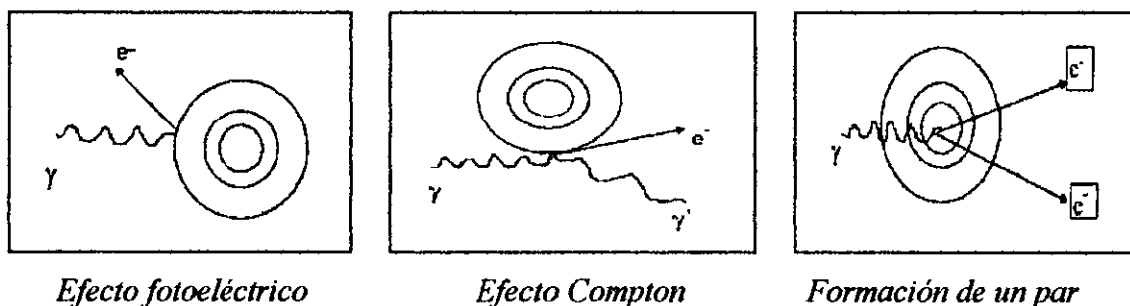


Figura 5-1. Procesos que se originan de la interacción de la radiación gamma con la materia.

En términos generales, la energía suministrada al electrón excitado le permite dejar su átomo. Estos electrones alcanzan suficiente energía cinética para chocar con otros electrones e ionizar átomos cercanos. Se produce una alta concentración de especies reactivas en un volumen pequeño.

Muchas especies excitadas se recombinan rápidamente entre 10^{-9} y 10^{-8} segundos. Disipan la energía absorbida como calor y modifican la estructura química original. Formando nuevas estructuras, rompiendo enlaces y formando otros.

5.1.2 Dosimetría de la radiación

El estudio cuantitativo de los efectos físicos y químicos de la radiación, se basa en el conocimiento de la cantidad de energía transferida, de la fuente radiante hacia el material

testigo y si es posible, de la distribución de energía absorbida dentro del material. La determinación de estas cantidades, constituye la dosimetría de la radiación.

La dosis absorbida (D), que generalmente se utiliza en estudios radioquímicos, es la cantidad de energía absorbida por unidad de masa por el material irradiado. Sus unidades en el Sistema Internacional son el *rad* (100 erg/g) o bien el *Gray (Gy)* (J/Kg). La rapidez de dosis absorbida con respecto al tiempo, es dD/dt . Sus unidades son Gy/seg.

La fluencia (ϕ) es el número de partículas (incluyendo fotones), que entran a una esfera con una área transversal unitaria, en el punto de interés.

La sección transversal (σ) de la interacción entre las partículas y el material testigo se define como $\sigma = P/\phi$. Donde P es la probabilidad de la interacción entre un átomo (o molécula) del material y las partículas que inciden. La unidad de sección transversal es el barn (b). Para fotones, el término sección transversal se adjudica a los *coeficientes de interacción*, cuyos valores son del orden de 10^{-28} m^2 .

La producción radioquímica $G(P)$, es el número de moléculas de producto P que se forman por cada 100 eV de radiación absorbida por el material testigo, o bien de un material Y que ha cambiado $G(-Y)$. Sus unidades son $[G(P)] = 9.6 \times 10^6 \text{ mol/ 100 eV}$.

La producción radioquímica depende de la estructura química de la molécula, de la temperatura de irradiación del material y por supuesto del tipo de radiación y la cantidad de dosis.

Los valores de la producción radioquímica a altas temperaturas, son menores en los sólidos que en los líquidos y menores aún si el sólido es cristalino. A alta temperatura los átomos están alejados de su posición de equilibrio y por lo tanto se rompen enlaces. Los alrededores de los átomos actúan como una trampa para las especies excitadas. Este comportamiento es llamado "efecto de jaula".

El efecto opuesto también puede ocurrir (la unión de enlaces). Por ejemplo, con la radiación un átomo de carbono sustituto es adecuado para unir enlaces C-C. Los grupos sustitutos pueden reaccionar con especies excitadas y limitar la recombinación.

5.1.3 Radiación en polímeros

El estudio de la radiación de polímeros se ha dividido hipotéticamente en dos campos importantes: 1) como iniciador de reacciones en cadena, por ejemplo la polimerización, y 2) como modificador de polímeros ya formados [96,97].

El efecto de la exposición a la radiación, puede provocar: a) la ruptura de las cadenas laterales y la producción de radicales libres [98-100]. Que pueden enlazarse a moléculas adyacentes (*entrecruzamiento*), o bien b) la ruptura de la cadena principal, reduciendo el peso molecular (*degradación*).

En el caso de la *degradación*, el número de escisiones de la cadena principal guarda una proporción directa con la dosis de radiación. La reducción en el peso molecular es completamente diferente a la observada por otras técnicas (por ejemplo, depolimerización). Ya que mediante radiación se produce poca o ninguna cantidad de monómero.

El fenómeno de ruptura de polímeros provocado por radiación gamma fue descubierta por Charlesby y Dole a principios de los años 50's [101]. Desde entonces el efecto de la radiación a altas energías sobre la estructura y las propiedades de los polímeros, ha sido un fenómeno sobre el cual muchos investigadores han puesto toda su atención.

Los cambios en las propiedades de muchos polímeros se deben principalmente a la reordenación geométrica de los enlaces químicos. En general, los polímeros son muy sensibles a pequeños cambios en los enlaces químicos. Por ejemplo, los poliésteres se degradan y pierden masa, debido a que los enlaces C-O-C se rompen fácilmente. En el caso de las parafinas, los enlaces C-H se rompen más frecuentemente que los C-C.

En el caso del *entrecruzamiento*, el método sol-gel es el más utilizado en la determinación cuantitativa del entrecruzamiento en polímeros. Consiste en medir primero, a bajas dosis la formación incipiente de gel insoluble y luego a dosis más altas, medir las fracciones gel y sol. Recientemente se están probando técnicas como NMR de ^{13}C y resonancia de spin.

En ocasiones, la ruptura de la cadena principal viene asociada con el entrecruzamiento. De hecho, algunos autores minimizan o descartan el efecto de la ruptura de la cadena [102-104]. El principal problema con la determinación de los productos de escisión, es la dificultad de cuantificar sus pequeños efectos en el peso molecular. En comparación a los productos predominantes del entrecruzamiento. En algunas investigaciones, se ha observado que conforme aumenta el peso molecular de los polímeros, disminuye la probabilidad de escisión [105].

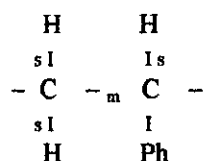
Los modelos que explican la ruptura de las cadenas, están basados principalmente en datos experimentales de polietileno convencional. Sin embargo, en algunos polímeros aún no se explica claramente los mecanismos por los cuales se llevan a cabo la ruptura de las cadenas y las modificaciones estructurales.

Evaluación de los cambios estructurales

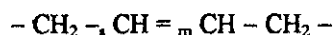
a) Polímeros sometidos a irradiación gamma

En los polímeros, respecto a la producción radioquímica. Si la ruptura es de un enlace que forma parte de la cadena principal (m), se produce *escisión* $G(s)$. Por lo general se forman productos de bajo peso molecular. Ahora bien, si la ruptura es de un enlace perteneciente a un grupo lateral (s) del polímero, se generan radicales libres en la cadena. Que pueden enlazarse a otra cadena, produciéndose *entrecruzamiento* $G(x)$. Los productos tiene un peso molecular más elevado que el material testigo.

En el poliestireno, los productos de escisión tienen valores de $G_m(s) = 0.01$ y de $G_s(H_2) = 0.03$. Los productos de entrecruzamiento tienen un valor de $G_s(x) = 0.03$. Conforme a la siguiente configuración:



Para el polibutadieno, los productos de escisión son de $G_{m2}(C=C) = -12$ y los de entrecruzamiento de $G_{m2}(x) = 2.0$. Conforme a la siguiente configuración:



En general, para el poliestireno los productos $(CH)_x$ pierden sólo entre 15 y 20% de su masa total antes de estabilizarse a una composición de $(CH_{0.8})_x$. Esto permite medir cantidades de masa, aún después de largos periodos de irradiación [40]. La incipiente formación de gel (rg) ocurre a 270 kGy de radiación [106].

En el poliestireno se ha encontrado que no es fácil llegar al entrecruzamiento cuando se irradia con partículas gamma en aire, que cuando se irradia en el vacío. La alta resistencia a la radiación, es debida principalmente a dos factores estructurales: al efecto de protección de los anillos de benceno y a la existencia de los enlaces C=C. Otros factores menos importantes que pueden influir, son el peso molecular y la edad de las muestras [107].

Hasta el momento, el poliestireno ha sido sometido a diferentes dosis de radiación gamma, con el objeto de mejorar sus propiedades fisicoquímicas. Algunos resultados muestran una tendencia favorable en el mejoramiento de propiedades térmicas y mecánicas [96]. Las propiedades mecánicas se han podido explicar en función de la rigidez de las cadenas. La rigidez evita que se deslicen unas cadenas sobre otras, como consecuencia de la orientación de las cadenas laterales.

El entrecruzamiento de cadenas, tanto en el poliestireno isotático como en el hule natural, ha sido observado mediante los cambios estructurales de las regiones cristalinas vistas por microscopía electrónica (TEM y SEM) [108-110].

En otros polímeros también han sido observados diferentes efectos. Por ejemplo, en investigaciones recientes sobre el mejoramiento de polímeros con fines industriales. Se ha encontrado que a dosis arriba de los 100 kGy, se abaten tanto la temperatura de fusión como el aumento del calor de fusión. Además se mejoran las propiedades mecánicas (polietileno de muy alto peso molecular 10^6 [101] y nylon 6-12 [96]).

b) Polímeros sometidos a irradiación electrónica

La irradiación electrónica provoca ruptura de cadenas, pérdida de masa y entrecruzamiento. Los cambios en la estructura química y la pérdida de átomos ligeros durante la irradiación, pueden detectarse mediante *espectroscopía de pérdida de energía electrónica* (EELS) [111-113].

Por ejemplo, en polímeros irradiados con electrones de 75 keV se observa que la estructura final contiene más carbono y nitrógeno que el material inicial. Existe además pérdida de oxígeno e hidrógeno [114]. En términos generales, el acercamiento al estado base provoca la escisión de grupos. Lo que permite tener un material más estable.

En los polímeros cristalinos, los cambios químicos deterioran la regularidad de las cadenas y destruyen la cristalinidad. Provocando la formación de materiales amorfos. Los cambios químicos en los polímeros amorfos, se pueden cuantificar mediante los cambios en el patrón de difracción electrónica.

En general, los cambios en el patrón de difracción pueden ser de dos formas diferentes: 1) en algunos polímeros los "puntos brillantes" simplemente disminuyen en intensidad sin cambiar su posición y algunas veces desaparecen, 2) en otros polímeros, los puntos brillantes tienen un corrimiento en su posición, disminuyendo su intensidad.

El patrón de difracción de polímeros que se degradan, en donde existe pérdida de masa, únicamente se ve disminuido en intensidad. En términos generales, el patrón puede variar dependiendo de la orientación molecular local de la muestra. Esta varía de acuerdo a la dosis de irradiación.

En mezclas poliméricas se tienen diferentes interacciones electrónicas con cada una de los componentes. Se hace necesario el uso del método de *radiación diferencial de contraste inducido*. El cual depende del realce en el contraste de los componentes [6]. Por ejemplo, en la mezcla de *estireno-acrilonitrilo+polimetilmetacrilato (SAN+PMMA)*, el PMMA presenta una porcentaje más alto de masa perdida que el SAN. Lo que genera diferencia de contraste en las fases.

5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA LA IRRADIACION

El proceso experimental consiste en someter las probetas de 87% PS2+13% SBR a diferentes dosis de irradiación.

Los probetas irradiadas son analizadas mediante:

1. Microscopía electrónica de barrido
2. La prueba mecánica de impacto, donde se escogen las más resistentes al impacto. Las cuales posteriormente se analizan mediante:
3. Análisis térmico por TGA y DSC
4. Espectroscopía FT-infrarroja y FT-Raman

La evaluación de las técnicas anteriores permite conocer los cambios fisicoquímicos producidos por la radiación. De acuerdo a los resultados de la evaluación microscópica se adecuarán modelos matemáticos. Que permitan predecir los cambios fisicoquímicos de las mezclas poliméricas, cuando se someten a cierta dosis de radiación.

5.2.1 Procedimiento de irradiación

Las probetas se exponen a irradiación gamma en aire, cubriendo un intervalo de dosis de 1 a 250 kGy a temperatura ambiente, con una razón de dosis de $D = 0.11$ kGy/h. La irradiación se lleva a cabo en un irradiador Gamma 651 PT con una actividad de 50,000 Ci. Localizado en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. El control de la dosis de irradiación es llevado a cabo continuamente mediante solución Fricke normal.

En resumen, se tomaron seis diferentes dosis de radiación: 10, 50, 100, 150, 200 y 250 kGy, sobre cinco probetas de cada una de las mezclas.

5.2.2 Evaluación de la resistencia al impacto

Una vez irradiadas las probetas, se realiza la determinación de la resistencia al impacto, mediante la prueba mecánica de impacto Izod ranurado. Se llevan a cabo cinco repeticiones por cada una de las mezclas, en un impactómetro Tinius-Olsen modelo 66, de acuerdo a la norma ASTM procedimiento D256.

5.3 RESULTADOS PARA LAS MEZCLAS IRRADIADAS Y COMPARACION CON LAS MEZCLAS NO IRRADIADAS

5.3.1 Evaluación de la resistencia al impacto

La tabla 5-1 muestra los resultados obtenidos de la resistencia al impacto (J/m), de las probetas con dimensiones de (1.27x1.27x0.32) cm. Cabe recordar que el valor de la resistencia al impacto de la matriz PS2 sin irradiar, es de 72.64 J/m.

Mezcla	Dosis (kGy)						
	0	10	50	100	150	200	250
87% PS2+13% SBR-1	141.59	139.62	161.92	148.03	147.72	128.56	108.03
87% PS2+13% SBR-2	112.35	116.29	128.71	156.87	159.45	97.40	78.18
87% PS2+13% SBR-3	151.59	156.98	168.15	181.17	199.31	140.06	114.03
87% PS2+13% SBR-4	193.48	199.47	207.60	220.95	234.49	174.91	138.47
87% PS2+13% SBR-5	187.08	190.29	184.76	201.06	204.00	177.03	144.98
87% PS2+13% SBR-6	105.68	106.71	99.64	130.36	121.93	86.34	70.05

Tabla 5-1. Datos de la resistencia al impacto de las mezclas a diferentes dosis de radiación

La figura 5-2, muestra la gráfica correspondiente a los valores de la tabla 5-1.

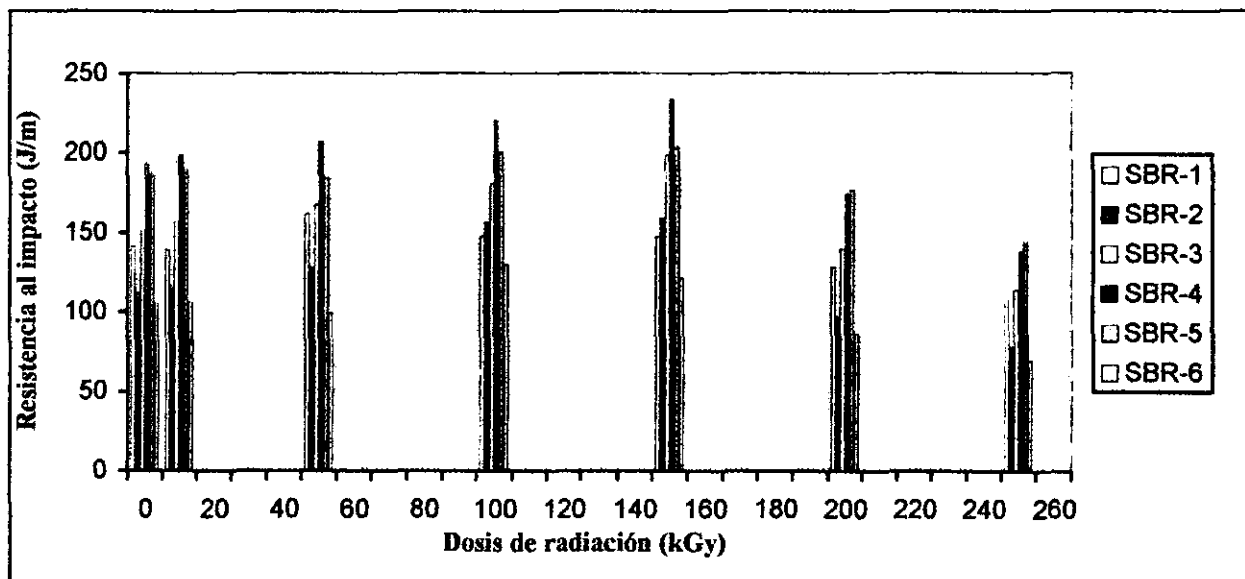


Fig. 5-2. Resistencia al impacto vs dosis de radiación.

Se puede observar que los mayores valores de resistencia al impacto se logran para las mezclas con hule SBR-4. Logrando hasta un 21.2% de aumento cuando se irradia a una dosis de 150 kGy, respecto a la mezcla con hule SBR-4 no irradiada.

Las mezclas con hule SBR-3 y las mezclas con hule SBR-2, presentan un comportamiento similar al de la mezcla con SBR-4. Es decir, los valores de la resistencia al impacto van en aumento hasta los 150 kGy y luego disminuyen por debajo de los valores iniciales.

Sin embargo, las mezclas con hule SBR-1, SBR-5 o SBR-6, no presentan el mismo comportamiento. Para las mezclas con SBR-5 y SBR-6, los valores primero disminuyen a 50 kGy, luego aumentan (a 100 kGy para hule SBR-6 y a 150 kGy para hule SBR-5) y finalmente disminuyen a mayores dosis de radiación. En el caso de las mezclas con hule SBR-1, existe un valor máximo a 50 kGy, que luego disminuye para mayores dosis de radiación.

En términos generales las mezclas irradiadas más resistentes al impacto se lograron con hules cuyas características son:

1. Macroestructura lineal ó estrella.
2. Un porcentaje de butadieno entre 60 y 70 %.
3. Un peso molecular de $M_w = 220,000$
4. Una configuración de 53% *trans*- , 38% *cis*- y 9% *vinilo*.

En las siguientes figuras se presentan la relaciones entre la *resistencia al impacto* y el *porcentaje en peso de butadieno* en los hules SBR, para cada una de las mezclas irradiadas a diferentes dosis.

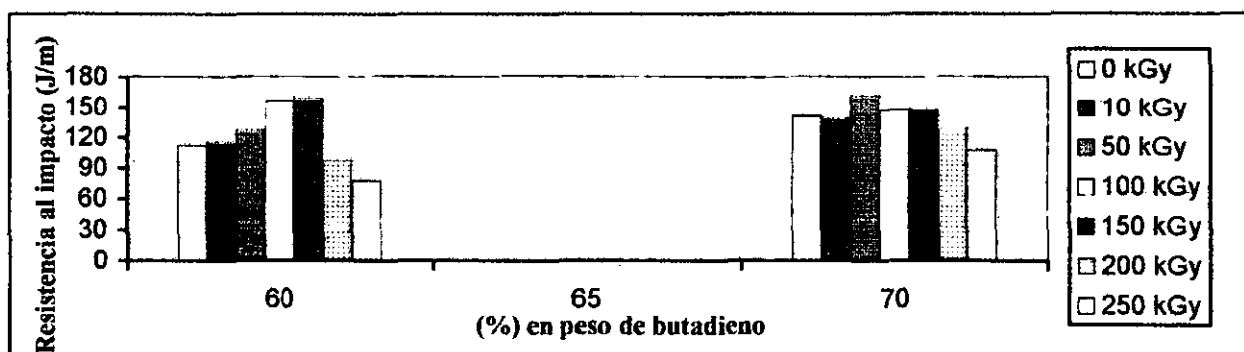


Fig. 5-3. Resistencia al impacto vs (%) en peso de butadieno en los hules de macroestructura estrella, para mezclas irradiadas a diferentes dosis.

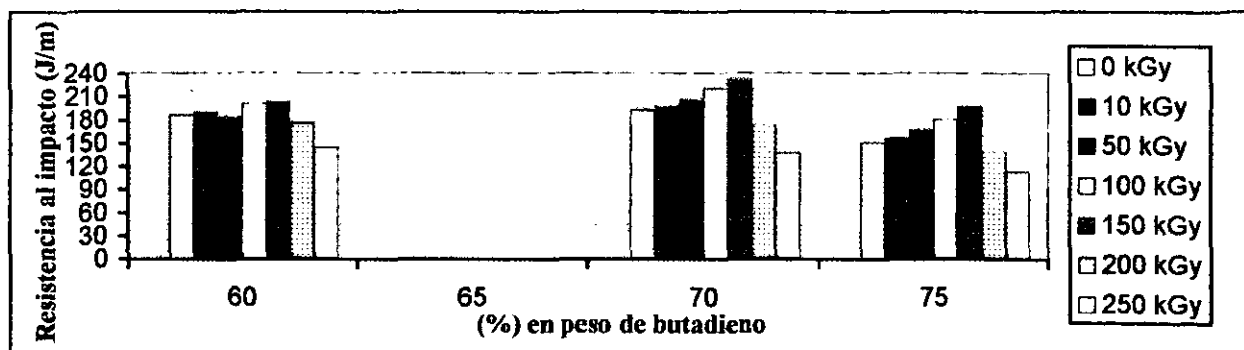


Fig. 5-4. Resistencia al impacto vs (%) en peso de butadieno en los hules de macroestructura lineal, para mezclas irradiadas a diferentes dosis.

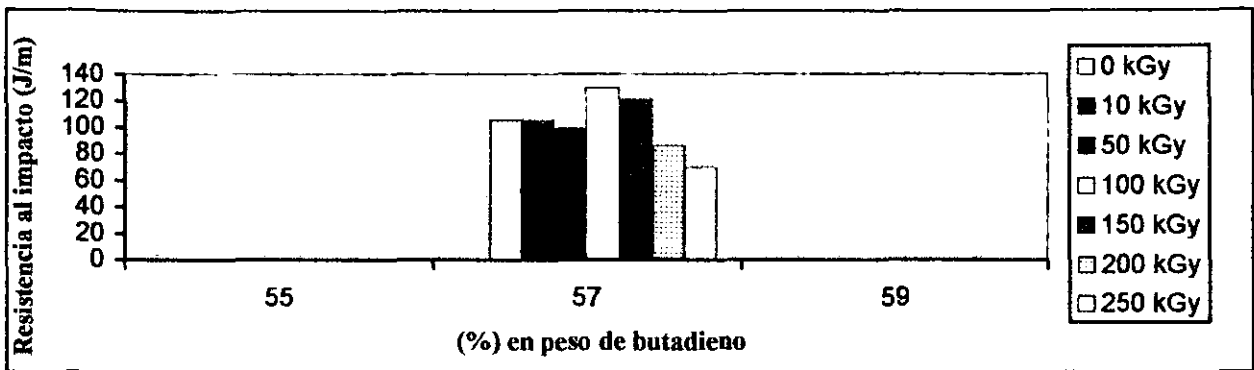


Fig. 5-5. Resistencia al impacto vs (%) en peso de butadieno en los hules de macroestructura multibloque, para mezclas irradiadas a diferentes dosis.

Se observa que para mezclas que utilizaron el hule SBR tipo estrella, los valores de la resistencia al impacto aumentan conforme aumenta el contenido de butadieno. Se observan tres intervalos de variación. En el primero se incrementan los valores entre cero y 50 kGy, en el segundo que va de 100 a 150 kGy, los valores disminuyen. Para el último intervalo de 200 a 250 kGy, los valores vuelven a incrementarse.

Para las mezclas que utilizaron el hule SBR tipo lineal, los valores de la resistencia al impacto aumentan conforme aumenta el contenido de butadieno de 60 a 70%. Pero luego disminuyen para un 75% de butadieno. Los valores más altos se logran para un 70% de contenido de butadieno.

Finalmente para las mezclas con hule SBR tipo multibloque, los valores de la resistencia al impacto aumentan desde cero hasta 100 kGy. Luego disminuyen para dosis más altas.

Los valores máximos de la resistencia al impacto de todas las mezclas irradiadas, se encuentran en el intervalo que va de 121.93 a 234.49 J/m. Valores que se encuentran dentro de los más altos reportados en la literatura (213.48 J/m), para diferentes tipos de mezclas.

5.3.2 Evaluación morfológica

5.3.2.1 De las mezclas no irradiadas

Las características morfológicas de las mezclas *no irradiadas* se presentan en la tabla 5-2. Se tomaron en cuenta los siguientes parámetros:

1. Número, diámetro y forma de partículas de hule segregadas.
2. Distancia entre partículas.
3. Número de hoyos presentes.

Mezcla	Número de partículas	Número de hoyos	Diámetro promedio de las partículas (μm)	Intervalo de los diámetros (μm)	Distancia entre partículas promedio (μm)	Intervalo de las distancias entre partículas (μm)
87%PS2+13%SBR-1	7	0	1.20	0.78 - 2.34	14.88	8.45 - 24.96
87%PS2+13%SBR-2	11	0	1.07	0.39 - 1.95	9.71	1.17 - 28.47
87%PS2+13%SBR-3	8	0	0.90	0.39 - 1.56	7.79	0.78 - 20.02
87%PS2+13%SBR-4	4	0	0.66	0.39 - 1.17	12.92	6.89 - 20.02
87%PS2+13%SBR-5	3	0	1.39	0.56 - 2.86	5.84	1.56 - 12.09
87%PS2+13%SBR-6	11	0	0.90	0.39 - 1.56	7.32	1.17 - 20.02

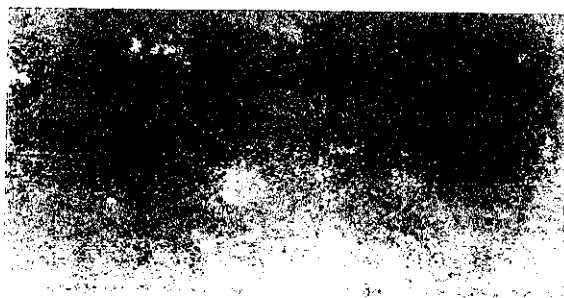
Tabla 5-2. Datos morfológicos encontrados en las mezclas no irradiadas

Del conjunto de mezclas sin irradiar, las más resistente al impacto (87%PS2+13%SBR-4) presentan una superficie con 4 partículas de hule segregadas esféricas con diámetros entre 0.39 y 1.17 μm . El diámetro promedio de las partículas es de 0.66 μm y la distancia promedio entre las partículas es de 12.92 μm . No existen hoyos en la superficie. En general, las mezclas presenta una morfología homogénea (figura 5-6), en donde las partículas de hule actúan como agentes de reforzamiento in-situ.

En la tabla se puede observar desde un mínimo de 3 partículas de hule hasta un máximo de 11. Con diámetros desde 0.39 hasta 2.86 μm y distancias entre partículas desde 0.78 hasta 28.47 μm . Las estructuras de las partículas son semi-esféricas y esféricas. Algo importante de notar, es que no existen hoyos en ninguna de las superficies.

El mayor número de partículas es localizado en mezclas que utilizaron hule tipo estrella o multibloque y el menor número para mezclas con hule lineal. Además existen diferentes intervalos en lo que respecta al diámetro de las partículas de hule. Siendo el menor para las mezclas con hule SBR-4, con una distancia de intervalo de 0.78 μm . Pero no así, para las mezclas con hule SBR-5 cuya distancia es 2.3 μm .

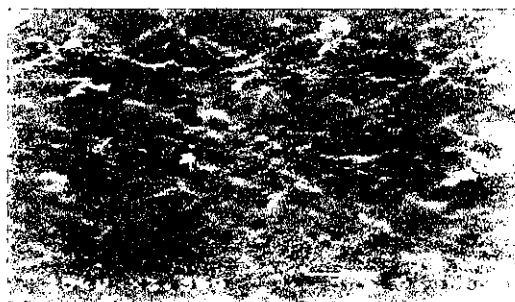
En general, la morfología de las mezclas con el 13% de hule SBR muestran buena homogeneidad con un número pequeño de partículas de hule. Morfologías muy similares a la de la matriz poliestireno PS2 (figura 5-6).



Matriz poliestireno PS2



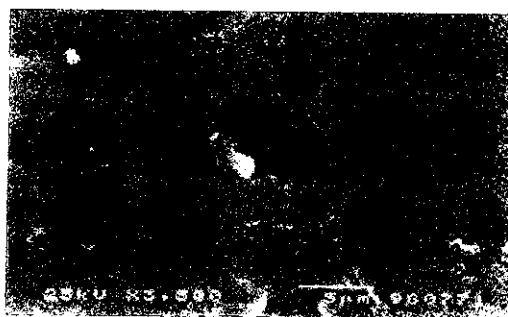
Mezcla con hule SBR-1



Mezcla con hule SBR-2



Mezcla con hule SBR-3



Mezcla con hule SBR-4



Mezcla con hule SBR-5



Mezcla con hule SBR-6

Fig. 5-6. Micrografías SEM de la matriz PS2 y las mezclas de 87%PS2 + 13% SBR no irradiadas.

El análisis en detalle de los datos mostrados en la tabla de las características morfológicas de las mezclas, se hace a continuación. Primeramente, se muestra la relación entre el *número de partículas* y la distribución de los *diámetros de las partículas* para cada una de las mezclas.

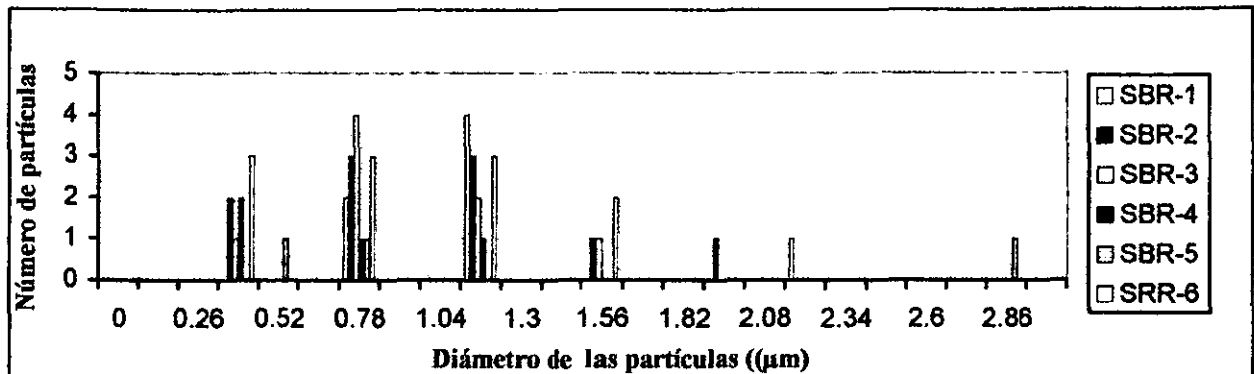


Fig. 5-7. Número de partículas vs Diámetro de las partículas, para cada una de las mezclas.

Se observa una mejor distribución de los diámetros de las partículas para las mezclas con hule multibloque. El intervalo en el que se encuentran los diámetros varía entre 0.39 a 1.56 μm . No es tan disperso como el intervalo para las mezclas con hule lineal SBR-5. En cual varía de 0.52 a 2.86 μm .

En términos generales, la mayoría de las partículas se localizan en el intervalo que va de 0.39 a 1.56 μm .

Ahora bien, de acuerdo a las características de los hules, es posible obtener la relación entre el *número de partículas* encontradas y el *porcentaje de butadieno* de cada uno de los hules. Dicho comportamiento se muestra en la siguiente figura

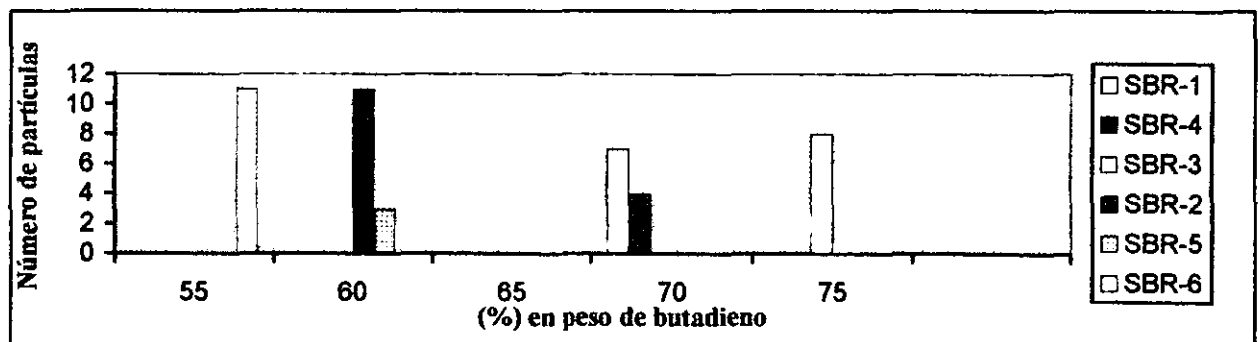


Figura 5-8. Número de partículas vs porcentaje en peso de butadieno en los hules, para cada una de las mezclas.

En el caso de las mezclas con hule lineal (SBR-3, SBR-4 y SBR-5), conforme aumenta el contenido de butadieno el número de partículas aumenta. Para mezclas con hule estrella (SBR-1 y SBR-2), el comportamiento es totalmente opuesto, es decir, conforme aumenta el contenido de butadieno el número de partículas disminuye.

Para las mezclas con hule mutibloque (SBR-6), el número de partículas es mayor que el de las mezclas con hule lineal.

Una vez obtenidos el número de partículas y sus diámetros respectivos. Se presenta a continuación la relación entre el *diámetro promedio de las partículas* y la *resistencia al impacto* para cada una de las mezclas.

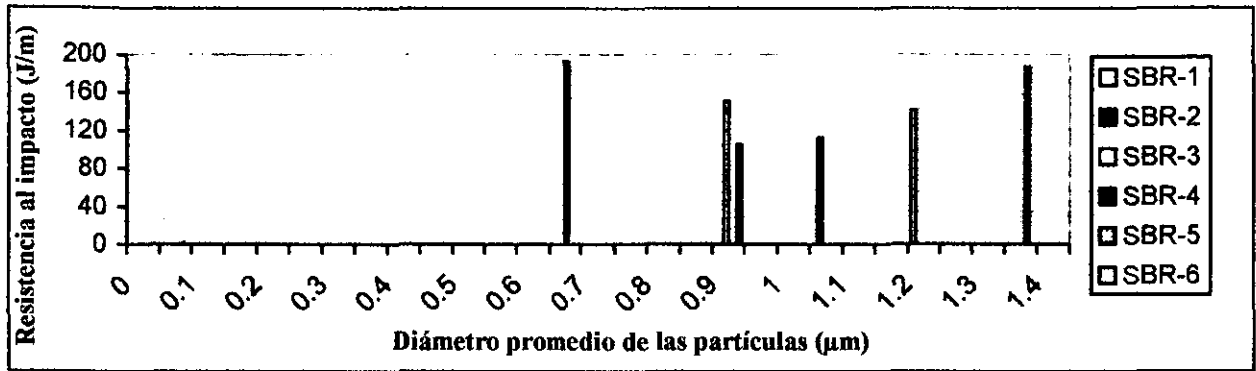


Fig. 5-9. Resistencia al impacto vs Diámetro promedio de las partículas, para cada una de las mezclas.

De todas las mezclas, las más resistentes al impacto (SBR-4) tienen el diámetro promedio más pequeño. Sin embargo, la mezcla con el segundo mejor valor de resistencia al impacto tiene el diámetro promedio más alto. Esto permite concluir que: se pueden asegurar altos valores de resistencia al impacto con mezclas que utilicen partículas de hule con diámetros entre 0.66 y 1.39 µm.

Una vez encontrados tanto el número de partículas como sus respectivos diámetros en cada una de las mezclas. Se procedió a evaluar la distancia entre las partículas.

La distribución de las distancias entre partículas, para cada una de las mezclas, se muestra en las figuras 5-10 y 5-11.

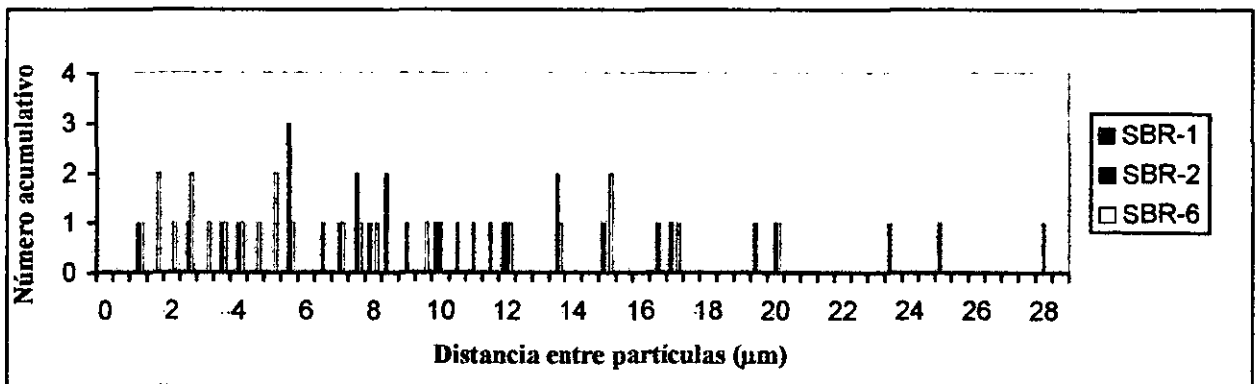


Fig. 5-10. Número acumulativo vs Distancia entre partículas, para las mezclas con hules SBR de macroestructura: estrella (SBR-1 y SBR-2) y mutibloque (SBR-6).

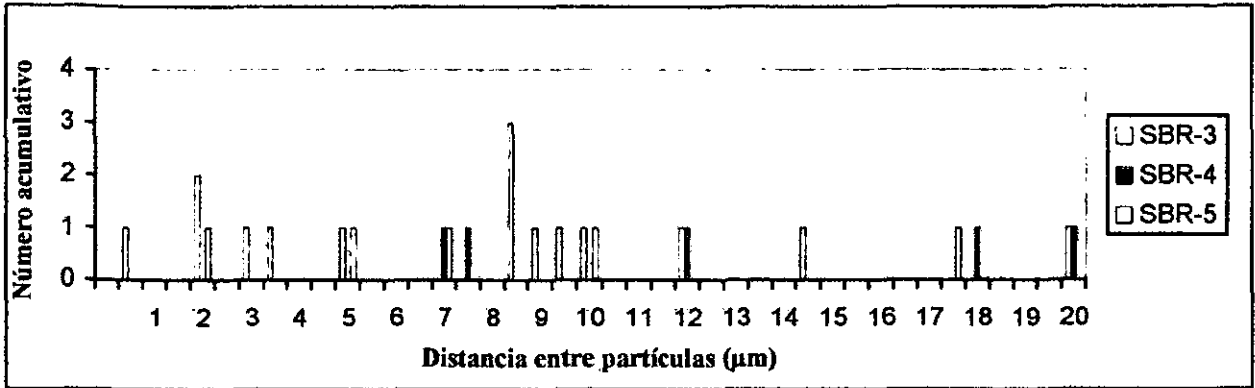


Fig. 5-11. Número acumulativo vs Distancia entre partículas, para las mezclas con hules SBR de macroestructura lineal

Para las mezclas con hule estrella, conforme aumenta el contenido de butadieno la distancia entre partículas aumenta. Relacionando la distancia entre partículas y el número de partículas (encontrado anteriormente), se observa que: si el número de partículas aumenta la distancia entre partículas disminuye.

En relación a las mezclas con hule lineal, la situación es completamente diferente. Ya que conforme aumenta el contenido de butadieno la distancia entre partículas disminuye. Además, si el número de partículas aumenta la distancia entre partículas aumenta.

Por último, para las mezclas con hule multibloque, los valores de la distancia entre partículas son más altos que los de las mezclas con hule lineal SBR-5 y más bajos que los de las mezclas con hule estrella SBR-2.

La relación entre la *distancia entre partículas promedio* y la *resistencia al impacto* se muestra a continuación.

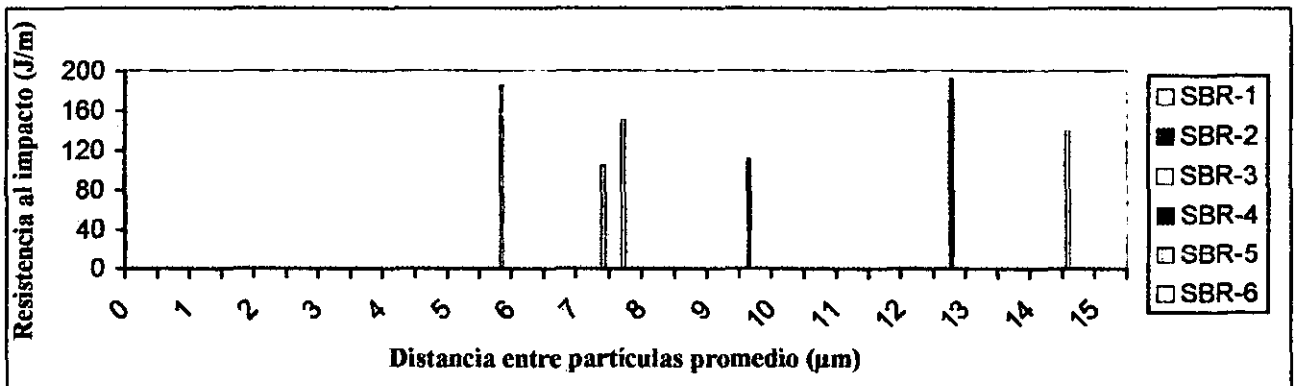


Fig. 5-12 Impacto Izod vs Distancia entre partículas promedio para los diferentes hules SBR.

En las mezclas más resistente al alto impacto, el intervalo para la distancia entre partículas va de 5.84 a 12.9 µm.

5.3.2.2 De las mezclas irradiadas

Las características morfológicas presentadas por las mezclas no irradiadas e irradiadas, se resumen en la tabla 5-3.

Mezcla	Dosis (kGy)	Número de partículas	Número de hoyos	Díámetro promedio de las partículas (μm)	Distancia entre partículas promedio (μm)	Resistencia al impacto (J/m)
87%PS2+13%SBR-1	0	7	0	1.20	14.88	141.59
	10	18	0	0.97	5.11	139.62
	50	21	4	0.87	7.77	161.92
	100	32	5	0.82	4.98	148.03
	150	9	8	0.46	10.14	147.72
	200	19	7	0.60	7.81	128.56
	250	31	8	0.67	5.29	108.03
87%PS2+13%SBR-2	0	11	0	1.07	9.71	112.35
	10	6	3	0.95	12.80	116.29
	50	16	5	0.97	7.35	128.71
	100	12	5	0.57	8.33	156.87
	150	9	6	0.93	11.96	159.45
	200	18	6	0.67	6.20	97.40
	250	10	6	0.76	8.75	78.18
87%PS2+13%SBR-3	0	8	0	0.90	7.79	151.59
	10	12	0	0.60	5.54	156.98
	50	15	0	1.14	4.38	168.15
	100	16	0	0.81	6.75	181.17
	150	18	9	1.19	6.99	199.31
	200	11	11	0.76	13.77	140.06
	250	12	9	0.85	8.08	114.03
87%PS2+13%SBR-4	0	4	0	0.66	12.92	193.48
	10	13	0	0.61	8.17	199.47
	50	21	0	0.63	7.20	207.60
	100	13	0	0.70	9.02	220.95
	150	27	0	1.04	5.43	234.49
	200	18	0	1.04	6.93	174.91
	250	36	0	1.00	4.60	138.47
87%PS2+13%SBR-5	0	3	0	1.39	5.84	187.08
	10	37	0	0.62	3.32	190.29
	50	34	0	0.66	4.91	184.76
	100	19	0	0.98	6.80	201.06
	150	18	0	0.99	7.52	204.00
	200	50	0	0.82	4.74	177.03
	250	36	31	0.83	5.01	144.98
87%PS2+13%SBR-6	0	11	0	0.90	7.32	105.68
	10	19	5	0.62	7.10	106.71
	50	58	8	0.69	3.86	99.64
	100	57	6	0.72	3.89	130.36
	150	17	13	0.80	7.64	121.93
	200	51	0	0.60	2.89	86.34
	250	44	12	0.83	4.12	70.05

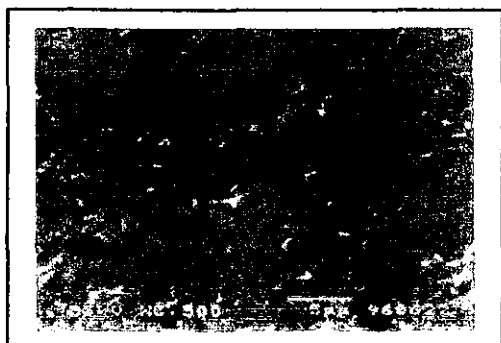
Tabla 5-3. Características morfológicas encontradas en las mezclas sometidas a diferentes dosis de radiación

Resultados de las mezclas con hule estrella

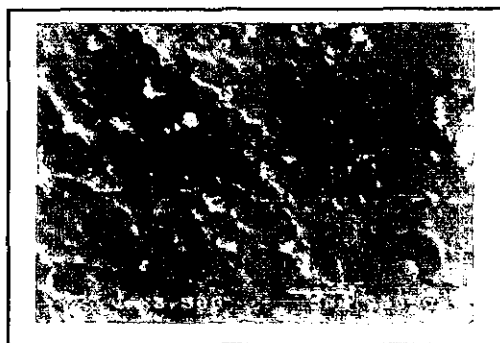
En las figuras 5-13 y 5-14 se muestran las fotomicrografías de las mezclas con hule estrella, irradiadas a diferentes dosis.



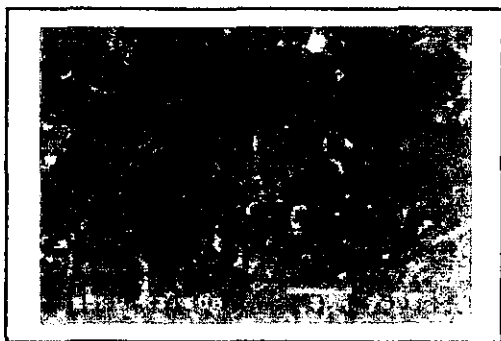
Sin irradiar



Irradiada a 10 kGy



Irradiada a 50 kGy



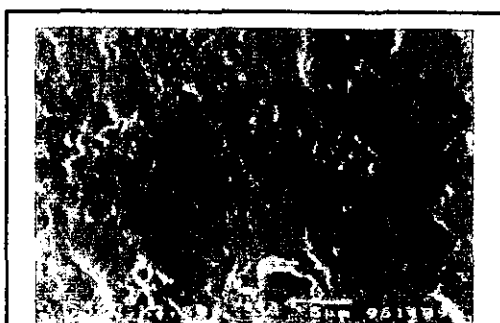
Irradiada a 100 kGy



Irradiada a 150 kGy

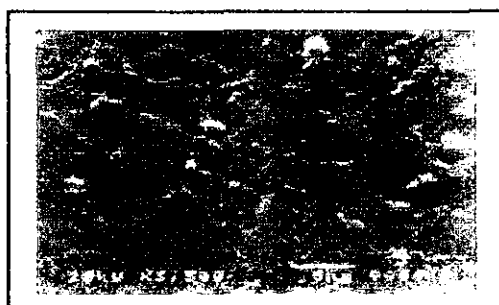


Irradiada a 200 kGy

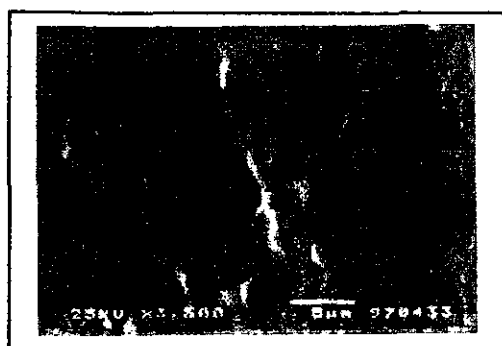


Irradiada a 250 kGy

Fig. 5-13. Fotomicrografías de las mezclas con hule estrella SBR-1, irradiadas a diferentes dosis



Sin irradiar



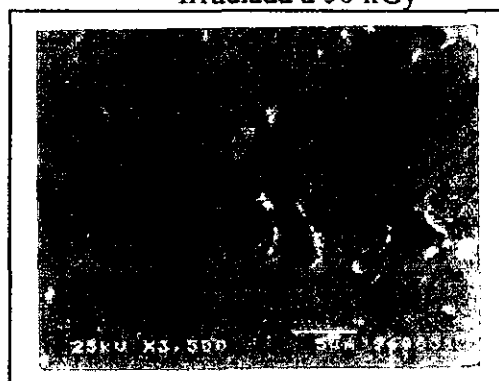
Irradiada a 10 kGy



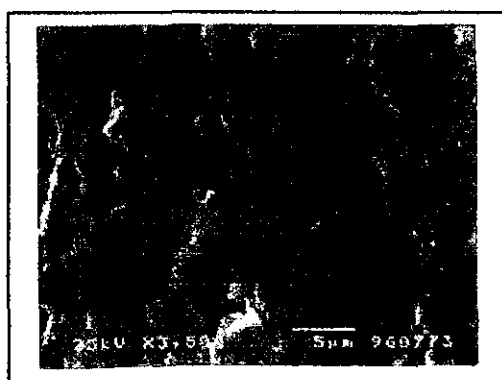
Irradiada a 50 kGy



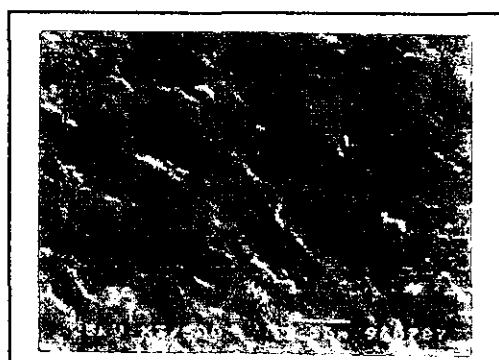
Irradiada a 100 kGy



Irradiada a 150 kGy



Irradiada a 200 kGy



Irradiada a 250 kGy

Fig. 5-14. Fotomicrografías de las mezclas con hule estrella SBR-2, irradiadas a diferentes dosis

En las figuras 5-15 y 5-16, se muestran los diferentes diámetros encontrados para las partículas en mezclas con hule estrella, sometidas a diferentes dosis de radiación.

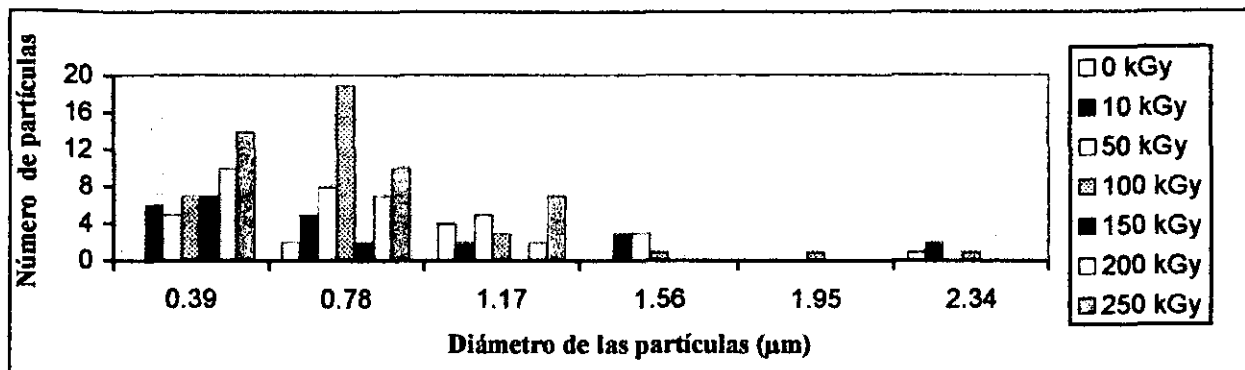


Fig. 5-15. Número de partículas vs Diámetro de las partículas, de la mezcla con hule estrella (SBR-1) irradiada a diferentes dosis.

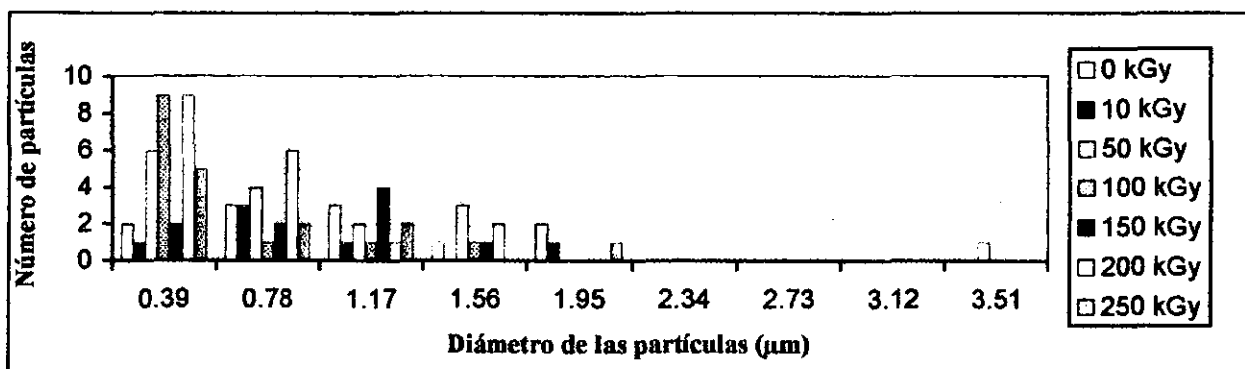


Fig. 5-16. Número de partículas vs Diámetro de las partículas, de la mezcla con hule estrella (SBR-2) irradiada a diferentes dosis.

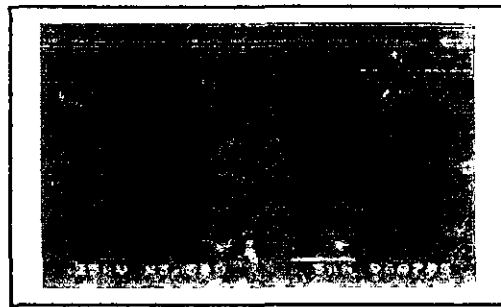
A pesar de tener la misma macroestructura estrella, con tan solo una diferencia del 10% en contenido de butadieno. El comportamiento de la distribución de las partículas varía considerablemente. En términos generales, para ambas mezclas, conforme aumenta la dosis de radiación: el número de partículas aumenta y los diámetros de las partículas disminuyen.

En ambos tipos de mezclas, el número de partículas llega a un valor máximo cuando se alcanzan los 100 kGy. Luego para 150 kGy se llega a un valor mínimo. Finalmente el número de partículas vuelve a aumentar para 200 y 250 kGy. Además, conforme a la tabla 5-3, el número de hoyos aumenta conforme aumenta la dosis de radiación, llegando a un máximo a los 150 kGy.

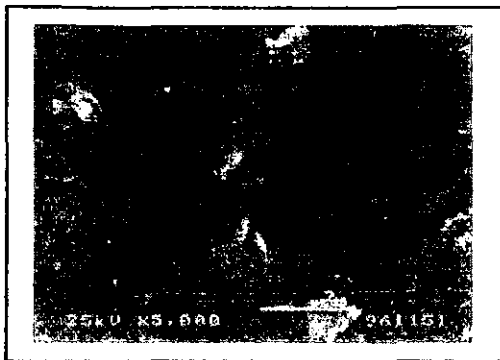
Se observan diferentes intervalos para los diámetros de las partículas. En el caso de las mezclas con hule SBR-1, el mayor número de partículas se encuentran en el intervalo que va de 0.39 a 1.17 µm. Para las mezclas con hule SBR-2 el intervalo va de 0.39 a 1.56 µm.

Resultados de las mezclas con hule lineal

En las figuras 5-17, 5-18 y 5-19 se muestran las fotomicrografías de las mezclas con hule lineal , irradiadas a diferentes dosis.



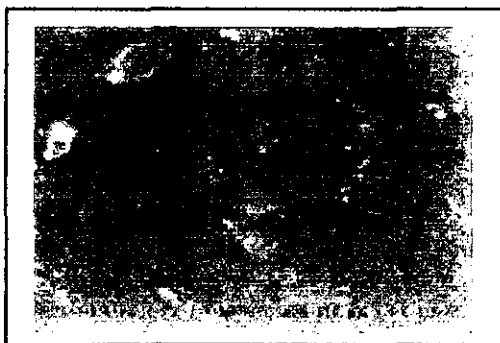
Sin irradiar



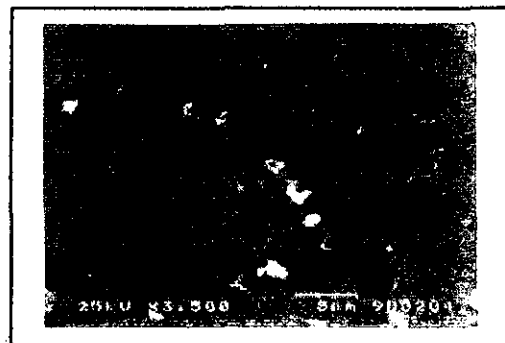
Irradiada a 10 kGy



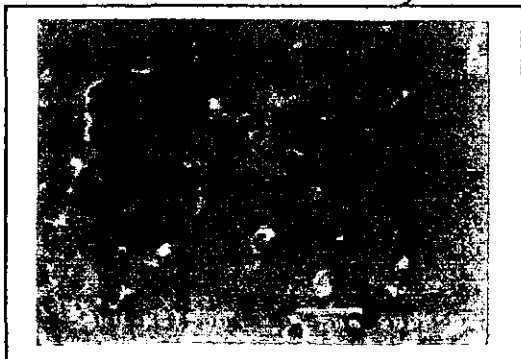
Irradiada a 50 kGy



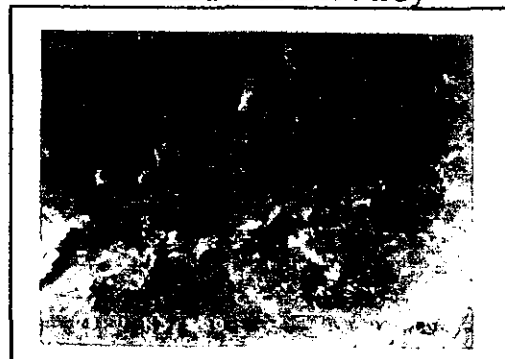
Irradiada a 100 kGy



Irradiada a 150 kGy

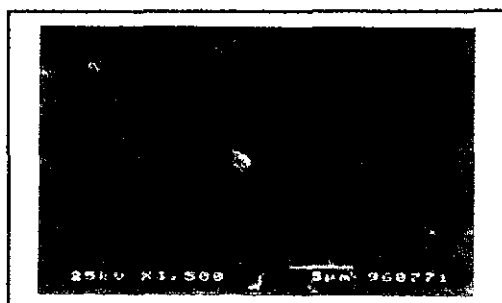


Irradiada a 200 kGy

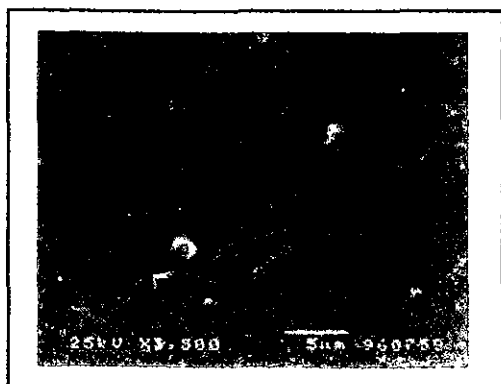


Irradiada a 250 kGy

Fig. 5-17. Fotomicrografías de las mezclas con hule lineal SBR-3, irradiadas a diferentes dosis



Sin irradiar



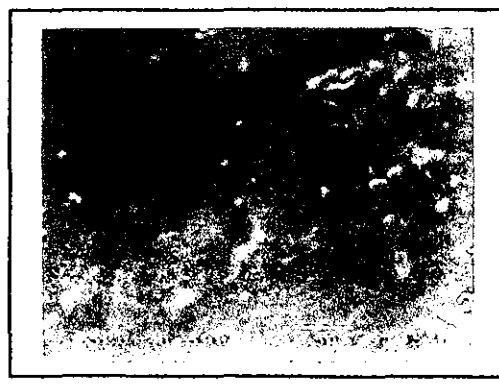
Irradiada a 10 kGy



Irradiada a 50 kGy



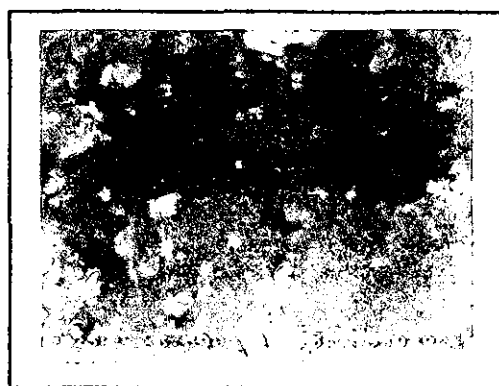
Irradiada a 100 kGy



Irradiada a 150 kGy

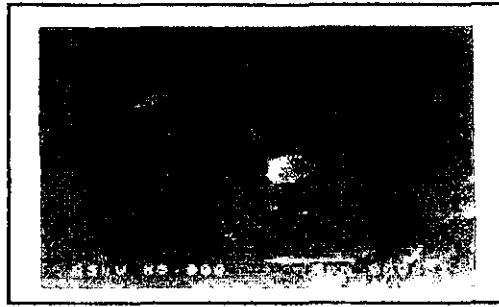


Irradiada a 200 kGy

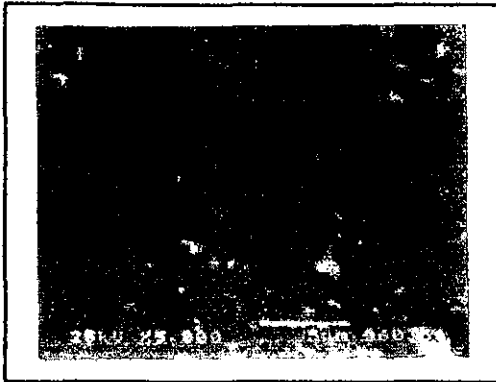


Irradiada a 250 kGy

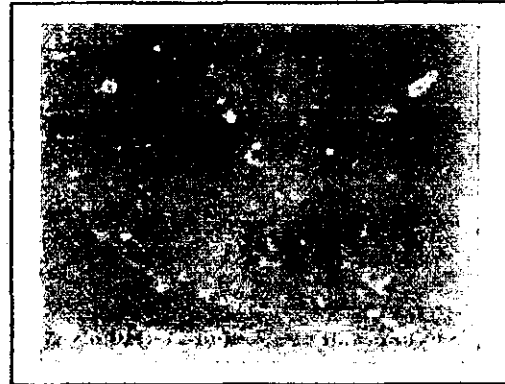
Fig. 5-18. Fotomicrografías de las mezclas con hule lineal SBR-4, irradiadas a diferentes dosis



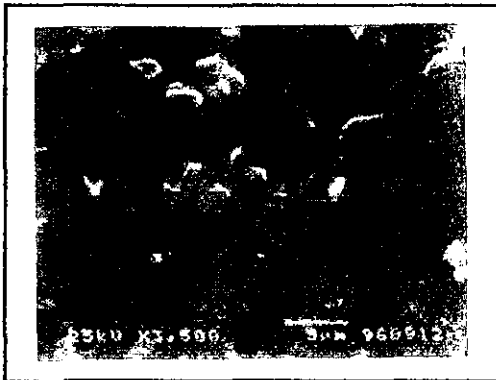
Sin irradiar



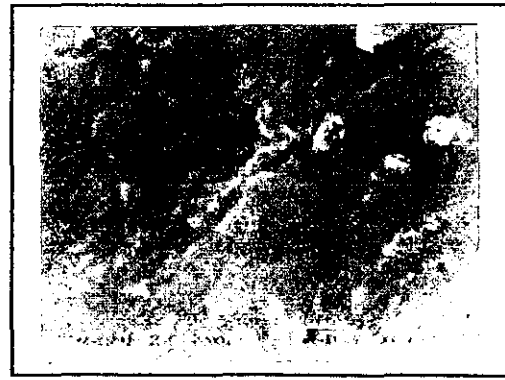
Irradiada a 10 kGy



Irradiada a 50 kGy



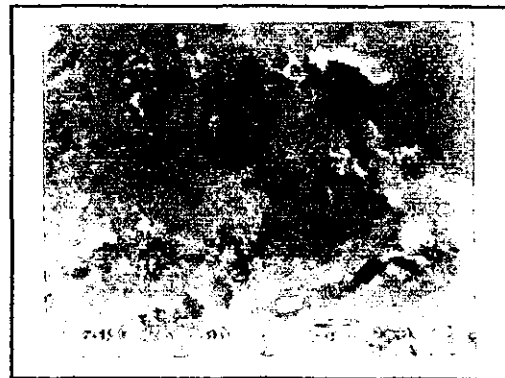
Irradiada a 100 kGy



Irradiada a 150 kGy



Irradiada a 200 kGy



Irradiada a 250 kGy

Fig. 5-19. Fotomicrografías de las mezclas con hule lineal SBR-5, irradiadas a diferentes dosis

En las figuras 5-20, 5-21 y 5-22 se muestran los diámetros de las partículas en las mezclas con hule lineal, sometidas a diferentes dosis de radiación.

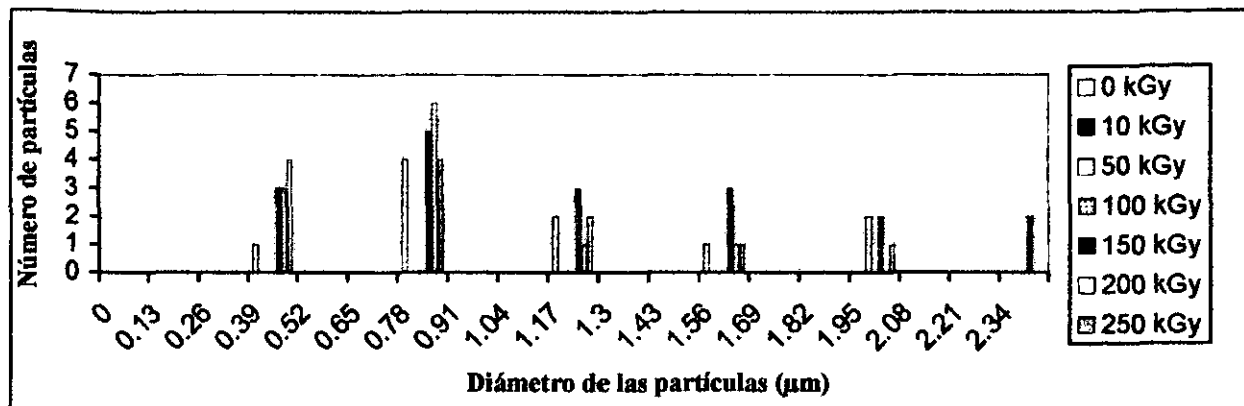


Fig. 5-20. Número de partículas vs Diámetro de las partículas, en mezclas con hule lineal (SBR-3) irradiadas a diferentes dosis.

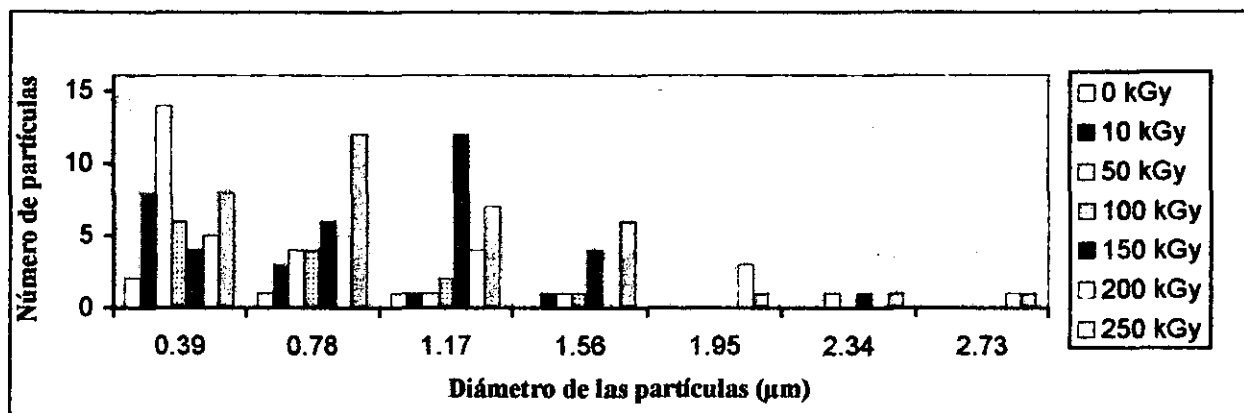


Fig. 5-21. Número de partículas vs Diámetro de las partículas, en mezclas con hule lineal (SBR-4) irradiadas a diferentes dosis.

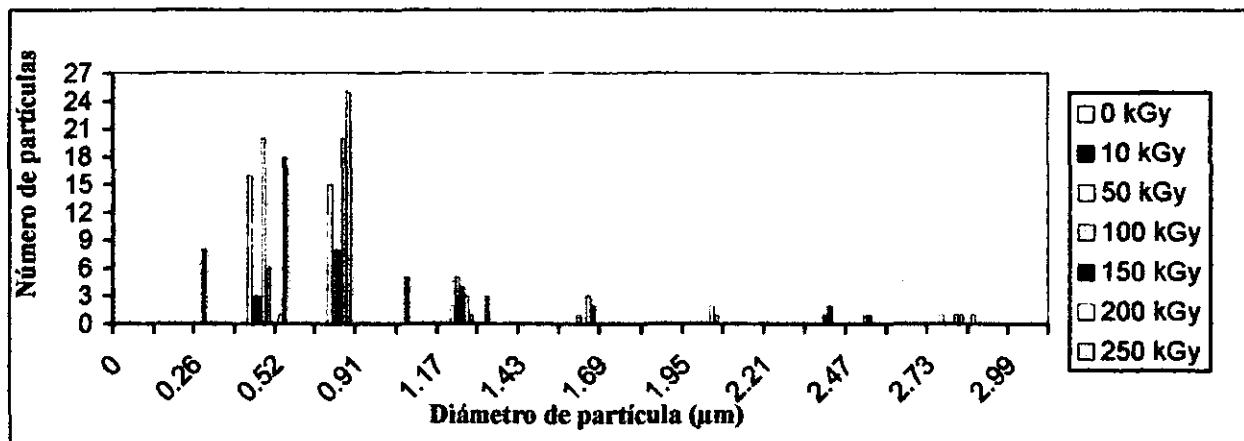


Fig. 5-22. Número de partículas vs Diámetro de las partículas, en mezclas con hule lineal (SBR-5) irradiadas a diferentes dosis.

Se observa el mayor número de partículas para la mezcla con hule SBR-5 y el menor número de partículas para la mezcla con hule SBR-3. Lo cual indica que conforme aumenta el contenido de butadieno el número de partículas disminuye.

En términos generales, respecto a la radiación, se observa que:

1. Conforme aumenta la dosis, el número de partículas aumenta, independientemente del tipo de hule lineal que se maneje.
2. A mayor dosis se reduce el diámetro de las partículas.

El mayor número de partículas en las mezclas con hule SBR-3 ó SBR-4, se encuentra localizado en el intervalo de 0.39 a 1.17 μm y para la mezcla con hule SBR-5 en el intervalo de 0.39 a 0.78 μm . Con lo cual puede argumentarse que existe una tendencia de la radiación a formar partículas de éstos diámetros.

Finalmente en la figura 5-24, se muestran las fotomicrografías de las mezclas con hule mutibloque irradiadas a diferentes dosis. Los diámetros de las partículas en éste tipo de mezclas se muestran en la siguiente figura.

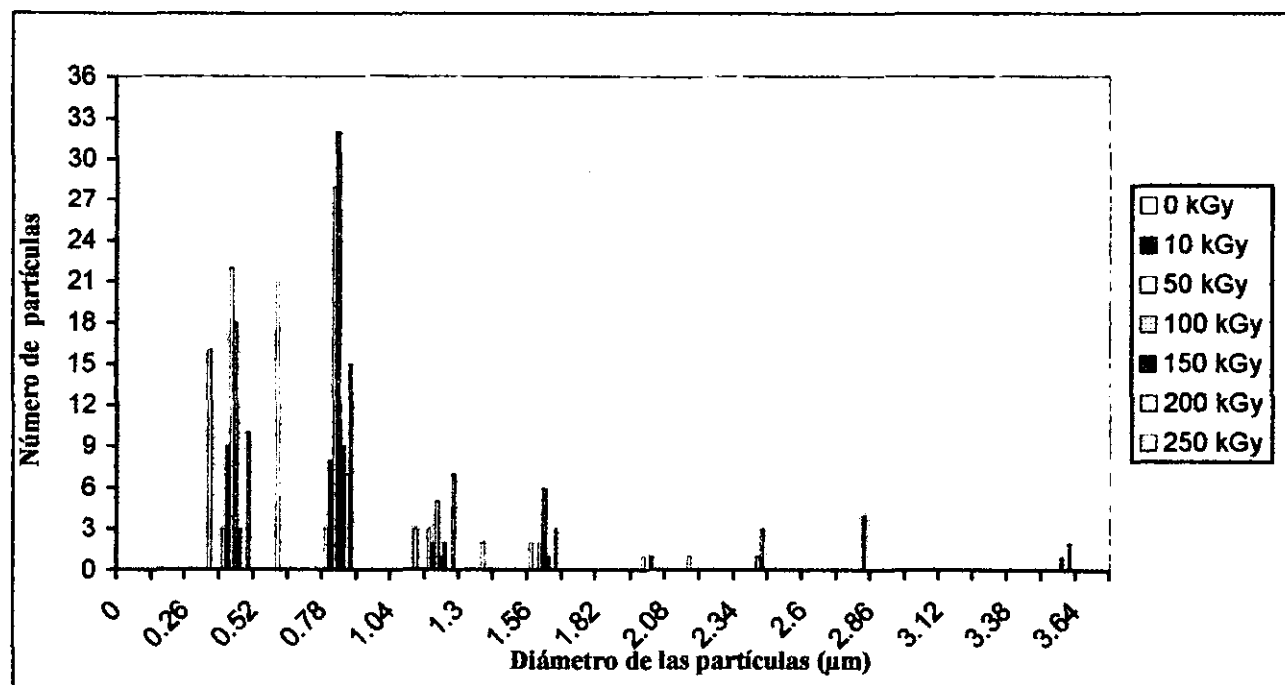


Fig. 5-23. Número de partículas vs Diámetro de las partículas, en mezclas con hule multibloque (SBR-6) irradiadas a diferentes dosis.

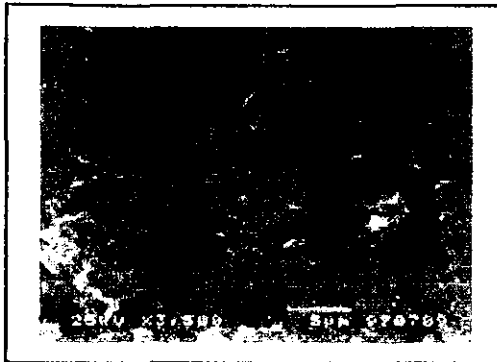
Al igual que las otras mezclas, para las mezclas con hule multibloque conforme aumenta la dosis de radiación el número de partículas aumenta. Pero a diferencia de las otras mezclas, en éstas se generan partículas de diámetros mayores a 2.34 μm .

Se observa en la figura, que el mayor número de partículas tiene un diámetro de 0.78 μm . Las distribuciones de los diámetros para cualquier dosis de radiación, consisten de un punto máximo con valores inferiores a los extremos.

En la figura 5-23, se muestran las fotomicrografías de las mezclas con hule multibloque, irradiadas a diferentes dosis.



Sin irradiar



Irradiada a 10 kGy



Irradiada a 50 kGy



Irradiada a 100 kGy



Irradiada a 150 kGy



Irradiada a 200 kGy



Irradiada a 250 kGy

Fig. 5-23. Fotomicrografías de las mezclas con hule multibloque SBR-6, irradiadas a diferentes dosis

Una vez analizado las distribuciones de diámetros de las partículas, se presenta a continuación la relación entre los *diámetros promedio de las partículas* y la *dosis de radiación*, para cada una de las mezclas.

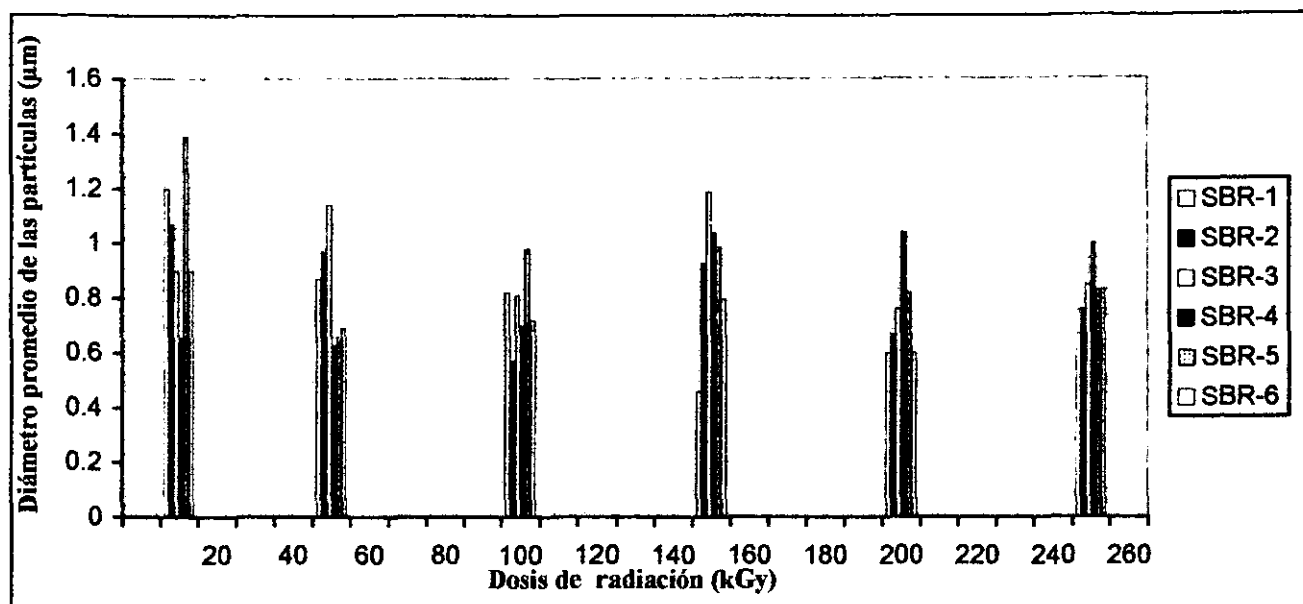


Fig. 5-25. Diámetro promedio de las partículas vs Dosis de radiación, para cada una de las mezclas.

Existen diferentes comportamientos de las mezclas:

1. En primera instancia, sólo se dio en la mezcla con hule lineal (SBR-4), que conforme aumenta la dosis de radiación aumenta el diámetro promedio de las partículas. Algo similar sucede con la mezcla con hule multibloque. En éste caso el valor del diámetro promedio disminuye al principio (de 0 a 10 kGy) para después ir aumentando conforme lo hace la dosis de radiación.
2. Un comportamiento totalmente opuesto es el experimentado por las mezclas con hule estrella (SBR-1). En donde conforme aumenta la radiación, el diámetro promedio disminuye. El cambio más pronunciado se da entre 100 y 150 kGy.
3. Finalmente, las mezclas con hule estrella (SBR-2) ó con hules lineales (SBR-3 ó SBR-5) presentan una variación periódica del diámetro promedio de las partículas. Es decir, conforme aumenta la dosis de radiación el valor disminuye, aumenta, luego disminuye, vuelve aumentar, etc. La mezcla con hule estrella (SBR-3) es la que tiene un período más uniforme.

Ahora bien, tomando en consideración los diámetros promedio de las partículas en las cada una de las mezclas irradiadas. Se presenta a continuación la relación entre la *Resistencia al impacto* y los *Diámetros promedio de las partículas*.

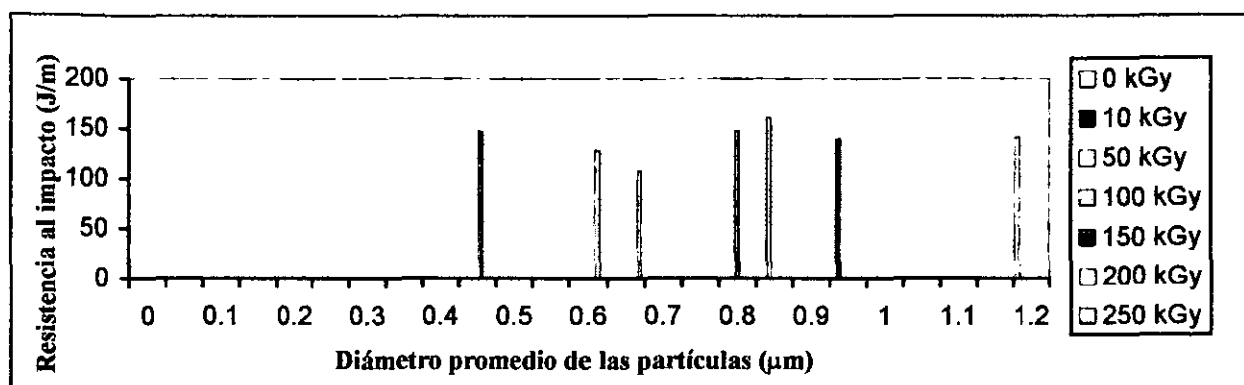


Fig. 5-26. Resistencia al impacto vs Diámetro promedio de las partículas, en mezclas con hule SBR-1 irradiadas a diferentes dosis.

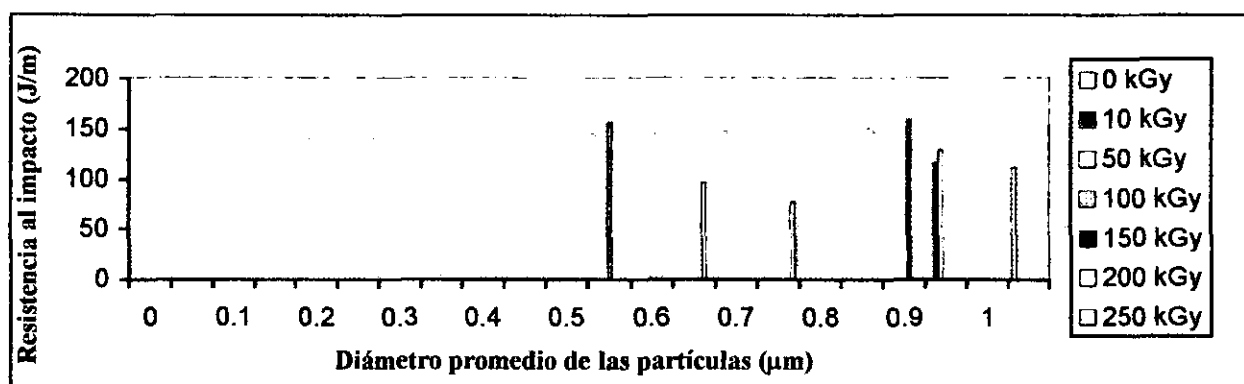


Fig. 5-27. Resistencia al impacto vs Diámetro promedio de las partículas, en mezclas con hule SBR-2 irradiadas a diferentes dosis.

Los valores más altos de la resistencia al impacto se logran con diámetros promedio de las partículas entre 0.87 y 0.93 μm . Se obtiene para dosis de 50 y 150 kGy, respectivamente.

Se observa que los diámetros promedio para todas las mezclas se localiza en el intervalo que va de 0.46 a 1.20 μm . Siendo el intervalo de menor longitud el correspondiente a la mezcla con hule SBR-2 (de 0.57 a 1.07 μm).

En términos generales, el comportamiento de las mezclas con hule SBR-1 es el siguiente: los diámetros promedio van disminuyendo conforme la dosis aumenta desde cero hasta 150 kGy, luego aumentan hasta alcanzar los 250 kGy.

Sin embargo, las mezclas con hule SBR-2 tienen un comportamiento muy variado. Es decir, conforme aumenta la dosis el diámetro promedio disminuye, luego aumenta, luego disminuye, etc.

Para las mezclas con hules lineales (SBR-3, SBR-4 o SBR-5), la relación entre la *resistencia al impacto* y los *diámetros promedio de las partículas*, se presenta en las figuras 5-28, 5-29 y 5-30.

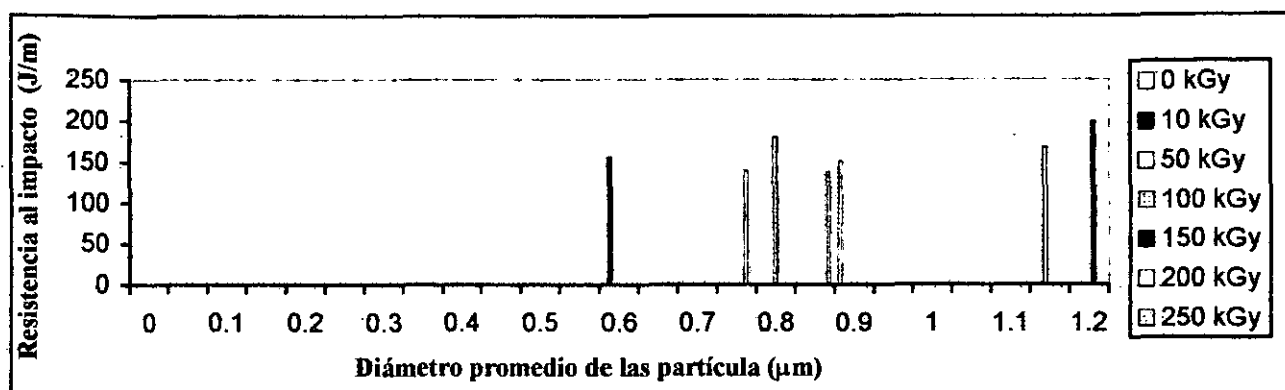


Fig. 5-28. Resistencia al impacto vs Diámetro promedio de las partículas, en mezclas con hule SBR-3 irradiadas a diferentes dosis.

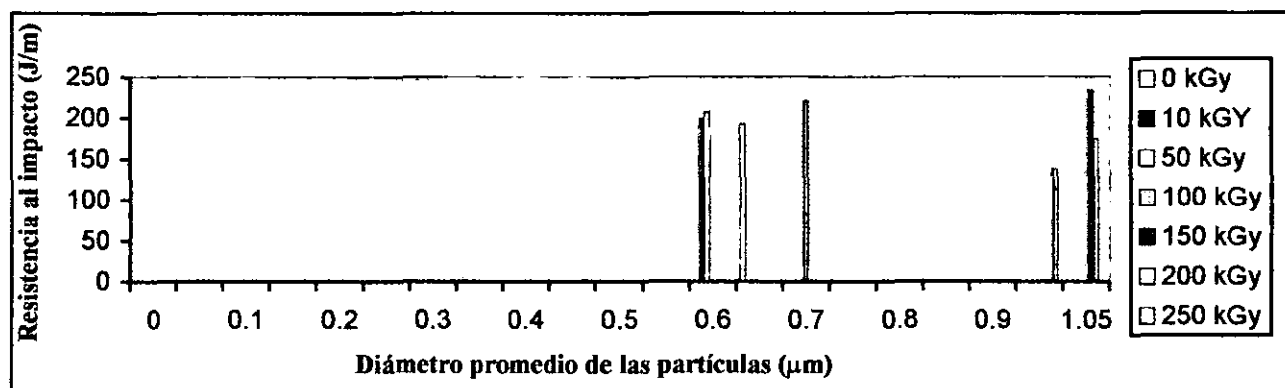


Fig. 5-29. Resistencia al impacto vs Diámetro promedio de las partículas, en mezclas con hules SBR-4 irradiadas a diferentes dosis.

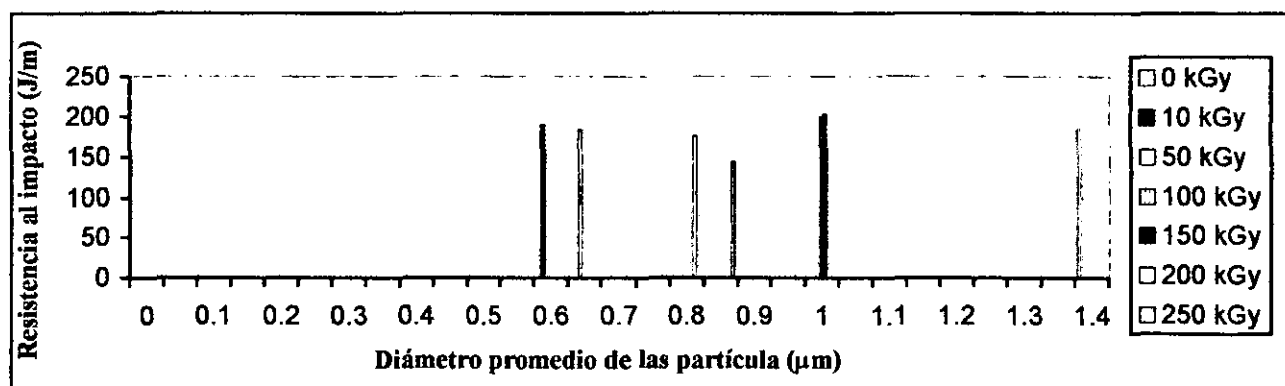


Fig. 5-30. Resistencia al impacto vs Diámetro promedio de las partículas, en mezclas con hule SBR-5 irradiadas a diferentes dosis.

Por un lado, los valores más altos de la resistencia al impacto se logran con los diámetros promedio más altos. Se obtiene para una dosis de 150 kGy. Por otro lado, los diámetros promedio para todas las mezclas se localizan en el intervalo que va de 0.61 a 1.39 μm . Siendo el intervalo de menor longitud el correspondiente a la mezcla con hule SBR-4 (de 0.61 a 1.04 μm).

En términos generales, los comportamientos de las mezclas con hule SBR-4 ó SBR-5 son muy similares. Ya que, los diámetros promedio disminuyen al recibir una dosis de 10 kGy, luego van aumentando hasta llegar a los 200 kGy (para mezclas con hule SBR-4) o hasta 150 kGy (para mezclas con hule SBR-5). Finalmente los diámetros promedio disminuyen para dosis arriba de las mencionadas.

Sin embargo, las mezclas con hule SBR-3 tienen un comportamiento muy variado. Es decir, conforme aumenta la dosis el diámetro promedio disminuye, luego aumenta, luego disminuye, etc.

Finalmente, se muestra la relación entre la *resistencia al impacto* y los *diámetros promedio de las partículas*, para las mezclas con hule multibloque.

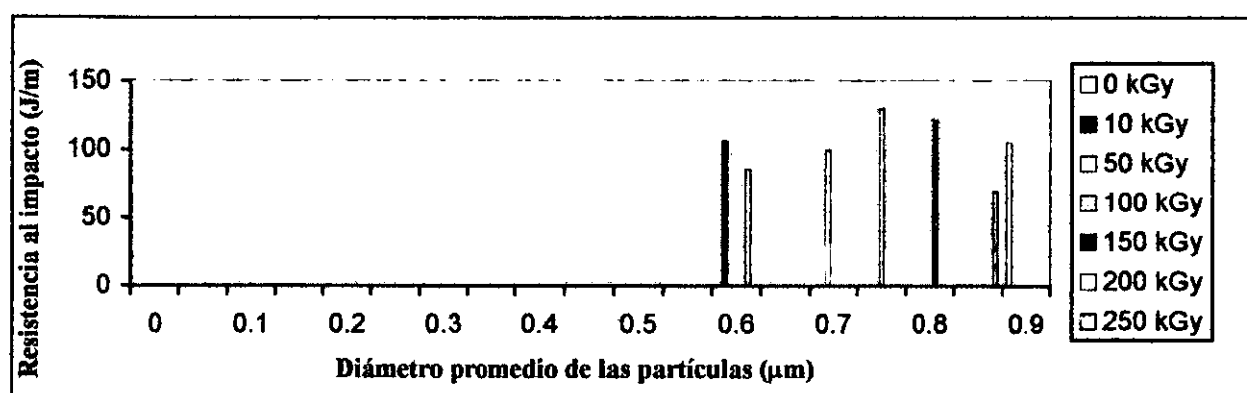


Fig. 5-31. Resistencia al impacto vs Diámetro promedio de las partículas, en mezclas con hules SBR-6 irradiadas a diferentes dosis.

El intervalo de los diámetros promedio para éste tipo de mezclas, es el menor de todas las mezclas. Va de 0.6 a 0.9 μm .

El comportamiento de los diámetros promedio conforme aumenta la dosis de radiación es similar al de las mezclas con hule SBR-5. Es decir los diámetros promedio disminuyen al recibir una dosis de 10 kGy, luego van aumentando hasta llegar a los 150 kGy. Finalmente los diámetros promedio disminuyen para una dosis mayor.

Tabla 5-4. Número acumulativo de las distancias entre partículas, en mezclas con hule SBR-1 irradiadas a diferentes dosis.

Distancia	Dosis (kGy)						
	0	10	50	100	150	200	250
0.39						1	1
0.78			2	9	1	1	2
1.17		1		1		3	3
1.56		3	4		1		2
1.95		1	2	1			7
2.34		1		8			2
2.73				1	1	2	5
3.12		3	2	4	1	1	5
3.51		2	2	7		1	4
3.77		3	1	6		1	3
4.29		2	1	1		2	4
4.55		5		5		2	4
5.07		1	1	6			3
5.33			1	3		3	1
5.72		1		1	1	1	
6.11		4	1	6	2	1	1
6.50		1	3	1		1	2
6.89			1	1		2	3
7.28		2	2	1		3	3
7.67		2	1	1	1	3	1
8.06		2	2	1		1	
8.45	1	2		2		1	2
8.84	2		1	1		2	
9.23				1			1
9.62					2		1
10.01	1		1	1		2	1
10.40			1		1	2	1
10.79			1	2			
11.18			2	2		1	
11.57			1				
11.96	1		2				
12.35							2
12.74			1	1			1
13.13				1			1
13.52			1	2			
13.78						3	2
14.17							1
14.56						2	
14.95		1			1		
15.34	1		1				
16.90	1					1	
17.29			1				
17.68					1		
18.07					1		
18.85						1	
19.63	1						
20.02			1				
22.36						1	
23.01					1		
23.40			1				
23.79	1						
24.96	1				1		

Cabe hacer notar, que únicamente se presentan las tablas de las distancias entre partículas. En las gráficas que llegaron a elaborarse, la distribución de los datos no se aprecia claramente. Esto debido a dos situaciones: 1) se tienen siete mediciones diferentes (desde cero hasta 250 kGy) y 2) para graficar los valores más altos de cada una de las mezclas se necesitan como mínimo 148 unidades de la escala mínima de medición ($0.13\mu\text{m}$) y como máximo 260 unidades. Es decir, para la mezcla con la distancia entre partículas más alta: $33.80\mu\text{m}$, se necesitan 260 unidades, producto de $33.80\mu\text{m}/0.13\mu\text{m}$.

Sin embargo, es posible analizar la distribución de las distancias entre partículas, en cada una de las tablas.

Para las mezclas con hule estrella SBR-1 irradiadas a diferentes dosis (tabla 5-5), se observa:

- Un intervalo para las distancias entre las partículas de 0.39 hasta $24.96\mu\text{m}$.
- Las mezclas que cubren los menores intervalos son las que fueron irradiadas a 10 kGy ($14.95\mu\text{m}$) o bien a 250 kGy ($14.17\mu\text{m}$).
- A medida que aumenta la radiación el intervalo de las distancias entre partículas se hace más estrecho. En éste sentido, el mayor número de las distancias entre partículas se localiza en el intervalo que va de 0.39 a $11.18\mu\text{m}$.

Tabla 5-5. Número acumulativo de las distancias entre partículas, en mezclas con hule SBR-2 irradiadas a diferentes dosis.

Dist.	Dosis (kGy)						
	0	10	50	100	150	200	250
0.39						3	3
0.78			1	1		2	
1.17	3		1	1		1	
1.56			1	1	2	3	
1.95			1	2			1
2.34			1		1	4	
2.73	1			1		2	1
3.12			1	3		2	
3.51	1		1	1		2	1
3.77					1		1
4.29	1				1	2	1
4.55			1		1		
4.94				2			1
5.33	3		2				
5.72			2			3	
6.11			1	2		1	2
6.50	1		2				1
6.89	1		3		1	1	
7.28	1	1	4		1	1	
7.67	1			2	1		
8.06			3			1	
8.45		1	3			2	
8.84		1	3	1		1	
9.23	1		1				
9.62				1	1	2	
10.01	1				1	1	1
10.40			1		1	2	
10.79	1	1				1	
11.18	1						
11.57	1						
11.96	1		1		1	1	
12.35				1		3	1
12.74							1
13.13		1				1	
13.52		1					
13.78	2						
14.17							1
14.56			1				
14.95		1					
15.34				1		1	
15.73				2			
16.12			1	1			
16.51	1			1			1
16.90				2			1
18.07					1		
18.85						1	
19.63					1		
20.41	1			1	1		
21.19					1		
22.62							1

Dist.	Dosis (kGy)						
	0	10	50	100	150	200	250
23.40		1	1				
23.79					1		
24.96					1		
28.47	1						1
29.25					1		

Para las mezclas con hule estrella SBR-2, se observa:

- Un intervalo para las distancias entre partículas de 0.39 hasta 29.25 μm . Es mayor al de las mezclas con hule SBR-1.
- En general, los intervalos son mayores que los de las mezclas con hule SBR-1. Siendo los menores intervalos para las mezclas irradiadas a 200 kGy, (18.85 μm .) y para las mezclas no irradiadas (20.41 μm .)
- A diferencia de los resultados para las mezclas con hule estrella SBR-1. En éstas mezclas a medida que aumenta la dosis de radiación el intervalo de las distancias entre partículas se hace más disperso.
- También conforme aumenta la dosis de radiación el número acumulativo de las distancias tiende a un valor de uno.
- Los valores para el número acumulativo de las distancias, son menores que los reportados para las mezcla con hule estrella SBR-1.

Tabla 5-6. Número acumulativo de las distancias entre partículas, en mezclas con hule SBR-3 irradiadas a diferentes dosis.

Dist.	Dosis (kGy)						
	0	10	50	100	150	200	250
0.26		1					
0.39				1			1
0.52		2					
0.78	1	1	2	1	2	1	3
1.17			2	1	1		
1.56			1			1	3
1.82		2					
1.95			1				
2.08		1					
2.34	2		7	3	1		1
2.73			3		1		
3.12	1		3	2	1		
3.51	1			2		1	
3.77			3		1		
3.90		1					
4.29					1		
4.42		2					
4.55				1	2		
4.94	1		2	2		1	2
5.33			1	1	4		1
5.72		2	1	3	2	1	2
6.11			2	2	7		
6.37		1					
6.50		1	1	1		2	
6.89		3	1	1	1	1	1
7.28					1		
7.41		1					
7.67		1			2	1	
8.06				2	1		1
8.19		1					
8.45	3		1		1		1
8.84	1			2	3		2
9.23	1	1		2	2		
9.49		1					
9.62				1	2		
9.75		1					
10.01	1		1	1			
10.27		1					
10.40				1	1		1
10.79			2		2		1
11.05		1					
11.18				1	2	2	
11.57				1			1
11.96	1			1			
12.35				1			1
13.52				1			
13.78					1		
14.17			1				1
14.56	1					1	
14.95				1			

Dist.	Dosis (kGy)						
	0	10	50	100	150	200	250
17.29						1	
18.07					1	1	
18.85						2	
20.02	1						
20.41						1	
20.80						1	
21.19						1	
23.40							1
24.57							1
24.96						1	1
26.91						1	
33.80						1	

Para las mezclas con hule lineal SBR-3, se observa:

- El intervalo más grande de todas las mezclas: de 0.26 a 33.80 μm .
- La distribución de las distancias es muy variada conforme aumenta la dosis de radiación.
- Entre 10 y 100 kGy los intervalos de las distancias entre partículas son muy cortos. Varían de 11.05 a 14.95 μm .
- Los intervalos aumentan considerablemente para las dosis entre 150 y 250 kGy. Aumentan de 18.07 a 33.80 μm .
- El mayor número de las distancias entre partículas se localiza en el intervalo que va de 0.26 a 12.35 μm .

Tabla 5-7. Número acumulativo de las distancias entre partículas, en mezclas con hule SBR-4 irradiadas a diferentes dosis.

Dist.	Dosis (kGy)						
	0	10	50	100	150	200	250
0.39			2		2	3	7
0.78		1	1		1		2
1.17		1		1	6	1	2
1.53					4		3
1.95		1	2	2	2		2
2.34		1		3	2	2	2
2.73			3		4	2	4
3.12		1	6		5	1	8
3.51		1			4		9
3.77		2	2		3	2	5
4.29		1	1	1	1		2
4.55					6	4	2
5.07		1	4		4	3	8
5.33			4	1		2	3
5.72		1	2	1	1	2	3
6.11			2		1		2
6.50		1	1	2		1	6
6.89	1	1	1		2	1	
7.28		2	3		2	2	2
7.67	1	1	1	2			
8.06		1				2	1
8.45		3		1	2	1	2
8.84		1			1	1	1
9.23			3	1	1	1	1
9.62			1		3	2	1
10.01		1				2	1
10.40					2		
10.79		2	2	1	2		1
11.18		1		2	1	1	1
11.57	1	1	1	1	3	1	
11.96					1	1	
12.35						2	
12.74				1			
13.13			2			1	
13.52		1		2			
13.78				1	1		
14.17				1			
14.56					1		
14.95			1	1			
15.34			1			1	1
16.12			1	1	1		
16.51				1			
16.90			1				
18.07	1	1					
19.24		1		1			
20.02	1						
21.97				1			1
22.62			1				
24.96			1				
26.91		1					

Para las mezclas con hule lineal SBR-4, el comportamiento de la distancia entre partículas, muestra que:

- Comparando los resultados con los obtenidos para las mezcla con hule lineal SBR-4. Se observan tres situaciones:
 1. El intervalo de distancias disminuye.
 2. Existe un mayor número acumulativo de las distancias.
 3. Los intervalos disminuyen para dosis entre 150 y 250 kGy .
- Es posible observar, un aumento notable del número acumulativo de distancias, principalmente para las dosis entre 150 y 250 kGy .
- Al igual que en las mezclas con hule estrella o lineal SBR-3, el mayor número de las distancias entre partículas se localiza en intervalos menores a las 20 μ m. En éste caso a 16.90 μ m.

Tabla 5-8. Número acumulativo de las distancias entre partículas, en mezclas con hule SBR-5 irradiadas a diferentes dosis.

Dist.	Dosis (kGy)						
	0	10	50	100	150	200	250
0.26		2					
0.39			1	1	3	2	1
0.52		7					
0.78		5	4	1		3	6
1.04		5					
1.17			4			6	3
1.30		3					
1.56	1	3	1	1	1	10	3
1.79		6					
1.95			2		3	18	7
2.08		3					
2.34		9	2	2	3	5	10
2.60		4					
2.73			7		1	2	3
2.86		6					
3.12		8	4	2	1	7	3
3.38		3					
3.51			5			2	7
3.64	1	5					
3.90		1	7	3	2	10	4
4.29			3	2		6	4
4.42		1					
4.55			5	1	2	2	4
4.68		2					
5.07	1	1	3	1		7	1
5.33			2	1	1	4	3
5.72			3	5	1	7	2
6.11		1	2	2		6	1
6.37		3					
6.50			5	1	2	2	2
6.63		1					
6.89	1		4		2	4	2
7.28			2	1	2	7	
7.41		1					
7.67			3		2	3	2
7.93		1					
8.06			1	1	1	2	2
8.19		1					
8.45			4	5		1	1
8.71		1					
8.84			2	1		1	1
8.97		1					
9.23			2	1			2
9.62				4	2	2	1
10.01			4	2	1	1	
10.27		1					
10.40						1	
10.53		1					
10.79				1	1		2
11.18				1		1	2

Dist.	Dosis (kGy)						
	0	10	50	100	150	200	250
11.57		1			3	1	1
11.96			1				3
12.09	1	1					
13.39		1					
13.52				1			1
13.78						1	
14.56					1	1	1
14.95						1	
15.34				1		1	1
15.73			1		1		
16.51					1		
16.90							1
17.29					1		
17.68					1		
18.46					1		
18.85						1	
19.24					1		

Para éstas mezclas con hule lineal SBR-5, se observan situaciones muy diferentes, si se comparan con los resultados de las otras dos mezclas que utilizan hule lineal.

- En primer lugar, se tiene el intervalo de distancias más pequeño: de 0.26 a 19.24 μ m.
- La distribución de las distancias es la más uniforme. Es decir, la secuencia en las distancias es uniforme, ya que no existen valores muy alejados unos de otros.
- El mayor número de las distancias entre partículas se localiza en un intervalo que va de 0.26 a 10.01 μ m. Es el intervalo más corto de todas las mezclas.
- Ahora bien, conforme aumenta la dosis de radiación aumenta el número acumulativo de distancias entre partículas.

Tabla 5-9. Número acumulativo de las distancias entre partículas, en mezclas con hule SBR-6 irradiadas a diferentes dosis.

Dist.	Dosis (kGy)						
	0	10	50	100	150	200	250
0.26						5	
0.39		4	10	9	1		5
0.52						7	
0.78		1	6	9		7	6
1.04						7	
1.17	1	2	11	9	1		3
1.30						11	
1.56	2		9	12	1	6	8
1.79						9	
1.95		1	8	7	2		4
2.08						14	
2.34	1	1	9	5	1	5	12
2.60						3	
2.73	2		7	7	2		10
2.86						7	
3.12	1		10	7		5	1
3.38						6	
3.51		3	11	6	2		7
3.64						1	
3.90	1		8	12	2	4	11
4.16						6	
4.29	1	2	3	6	1		3
4.42						1	
4.55	1	2	8	2			8
4.68						2	
4.94	2		8	5	3	1	4
5.20						4	
5.33	1		5	7			3
5.46						3	
5.72		2	4	3	3	1	1
6.11			4	7	3		3
6.50		1	5	2	1	3	3
6.89	1	1	6	6	1		4
7.28	1	3	5	4	1		3
7.67		2	2				4
8.06		3	2	4	2		1
8.19						1	
8.45	1	1	1	1			4
8.71						1	
8.84		3	2	2	1		2
9.23			1	1			1
9.49						1	
9.62	1						1
10.01		2				1	2
10.27						1	
10.40				3			
11.18		1					
11.31						1	
11.57					1		
11.96			1				1

Dist.	Dosis (kGy)						
	0	10	50	100	150	200	250
12.35	1	1					
12.61						1	
12.74			1				
13.13		2		2			
13.78	1						
14.17					1		
14.56		1					
14.95	1						
15.34		1					
15.73			1				
16.12					1		
16.90	1						
17.29		1					
17.68					1		
18.85		1					
19.24		1					
20.02	1				1		
20.41					1		
25.35					1		

Finalmente, para las mezclas con hule multibloque, se tiene el siguiente comportamiento.

- La distribución de las distancias es muy similar al de las mezclas con hule lineal SBR-5. Es decir, la secuencia en las distancias es uniforme, ya que no existen valores muy alejados unos de otros.
- Sin embargo, a dosis de 200 y 250 kGy, el número de distancias disminuye notablemente.
- En términos generales, conforme aumenta la dosis de radiación aumenta el número acumulativo de distancias entre partículas.
- Al igual que la mezcla con hule lineal SBR-5, el mayor número de las distancias entre partículas se localiza en un intervalo que va de 0.26 a 10.01 μm .

Una vez que se analizaron las distribuciones de las distancias entre partículas. Se procedió a calcular el valor promedio de las distancias entre partículas para cada una de las mezclas irradiadas. Con estos promedios se obtuvo la relación existente entre la *distancia entre partículas promedio* y las *dosis de radiación* empleadas. Relación que se muestra a continuación.

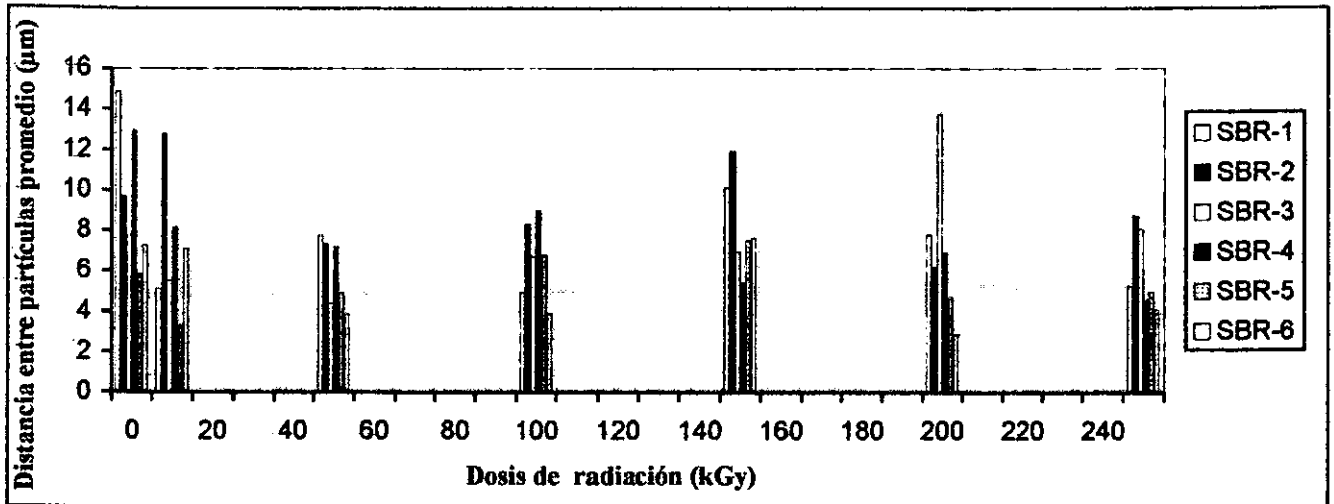


Fig. 5-32. Distancia entre partículas promedio vs Dosis de radiación, para las mezclas irradiadas a diferentes dosis.

En términos generales, las *distancias entre partículas promedio* se localizan en el intervalo que va de 2.89 a 14.88 μm . El intervalo más pequeño se da para las mezclas con hule lineal SBR-5, va de 3.32 a 7.52 μm . Mientras que el intervalo más grande se da en las mezclas con hule estrella, va de 5.11 a 14.88 μm .

Conforme a la dosis de radiación, las mezclas exhiben diferentes comportamientos:

En primera instancia, para todas las mezclas se observa que conforme aumenta la dosis de radiación de cero a 100 kGy, los distancias promedio disminuyen, luego aumenta para una dosis de 150 kGy. Finalmente disminuyen para dosis de 200 y 250 kGy.

En el caso de las mezclas con hule estrella, se observa que los valores de las distancias promedio son mayores para la mezcla con hule SBR-2.

Para las mezclas con hule lineal, los intervalos de las distancias promedio van disminuyendo. Siendo el orden de mayor a menor, las mezclas con SBR-3, SBR-4 y SBR-5, respectivamente.

Finalmente para las mezclas con hule multibloque, el intervalo para distancias promedio es muy similar al de las mezclas con hule SBR-5.

Una vez analizado el comportamiento de las distancias entre partículas promedio, conforme aumenta la dosis de radiación, es posible establecer la relación entre las tres variables estudiadas: diámetro promedio de las partículas, distancia entre partículas promedio y dosis de radiación.

Tabla 5-10. Valores del diámetro promedio y distancia entre partículas promedio, para cada una de las mezclas irradiadas a diferentes dosis.

Mezcla con hule	Dosis (kGy)	Diámetro promedio de las partículas (μm)	Distancia entre partículas promedio (μm)
SBR-1	0	1.20	14.88
	10	0.97	5.11
	50	0.87	7.77
	100	0.82	4.98
	150	0.46	10.14
	200	0.60	7.81
	250	0.67	5.29
SBR-2	0	1.07	9.71
	10	0.95	12.80
	50	0.97	7.35
	100	0.57	8.33
	150	0.93	11.96
	200	0.67	6.20
	250	0.76	8.75
SBR-3	0	0.90	7.79
	10	0.60	5.54
	50	1.14	4.38
	100	0.81	6.75
	150	1.19	6.99
	200	0.76	13.77
	250	0.85	8.08
SBR-4	0	0.66	12.92
	10	0.61	8.17
	50	0.63	7.20
	100	0.70	9.02
	150	1.04	5.43
	200	1.04	6.93
	250	1.00	4.60
SBR-5	0	1.39	5.84
	10	0.62	3.32
	50	0.66	4.91
	100	0.98	6.80
	150	0.99	7.52
	200	0.82	4.74
	250	0.83	5.01
SBR-6	0	0.90	7.32
	10	0.62	7.10
	50	0.69	3.86
	100	0.72	3.89
	150	0.80	7.64
	200	0.60	2.89
	250	0.83	4.12

En primer lugar, para las mezclas con hule estrella SBR-1, se encuentra que a una dosis de 150 kGy se alcanza el menor diámetro promedio de las partículas así como la máxima distancia entre partículas. Es decir conforme aumenta la dosis de radiación se van disminuyendo los diámetros partículas, las cuáles se van separando cada vez más.

En el caso de las otras mezclas con hule estrella (SBR-2), existe una situación algo parecida. También, conforme aumenta la dosis disminuye el diámetro promedio de las partículas, pero las distancia entre ellas varía. Aumenta para los 10 kGy, luego disminuye y alcanza un máximo a los 150 kGy.

Para las mezclas con hule lineal, se observa un comportamiento diferente al de las mezclas con hule estrella. Conforme aumenta la dosis de radiación tanto los diámetros promedio de las partículas como las distancias entre ellas aumentan. Los diámetros promedio más grandes se alcanzan a los 150 kGy, mientras que las distancias entre partículas más grandes se alcanzan entre los 100 y los 200 kGy.

Las mezclas con hule multibloque (SBR-6) presentan un comportamiento similar al de las mezclas con hule estrella. Es decir, conforme aumenta la dosis de radiación el diámetro promedio de las partículas disminuye, pero la distancia entre ellas va en aumento. Los valores del diámetro promedio más pequeño como de la distancia entre partículas más grande, se logran con dosis de radiación entre 150 y 200 kGy.

Finalmente, se analizan las relaciones entre las variables estudiadas por la microscopía electrónica (diámetro promedio y distancia entre partículas promedio) y los valores de la resistencia al impacto, respecto a las dosis de radiación.

Tomando en consideración, las distancias entre partículas promedio para cada una de las mezclas, se presenta a continuación la relación entre la *resistencia al impacto* y la *distancia entre partículas promedio*.

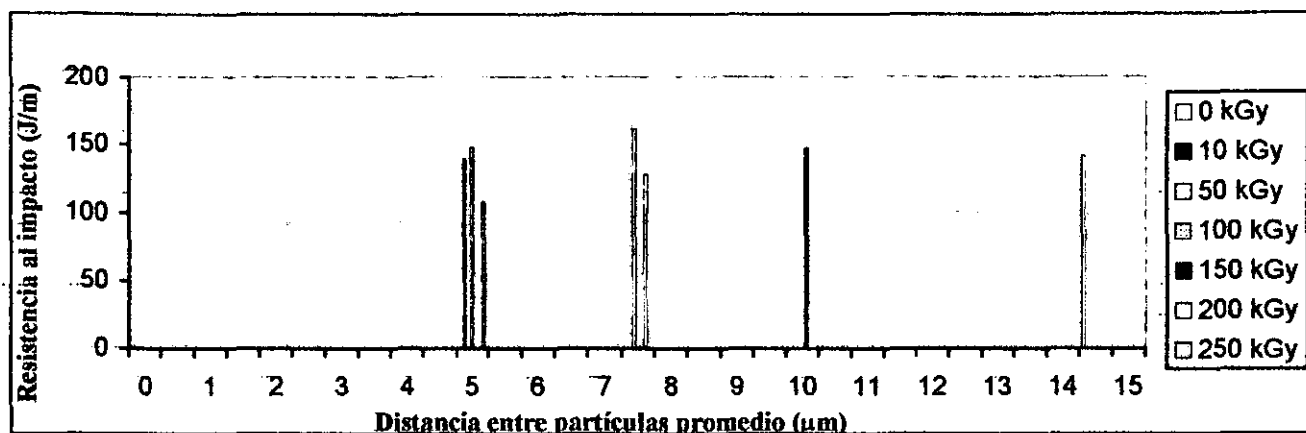


Fig. 5-33. Resistencia al impacto vs Distancia entre partículas promedio, para las mezclas con hule estrella SBR-1 irradiadas a diferentes dosis.

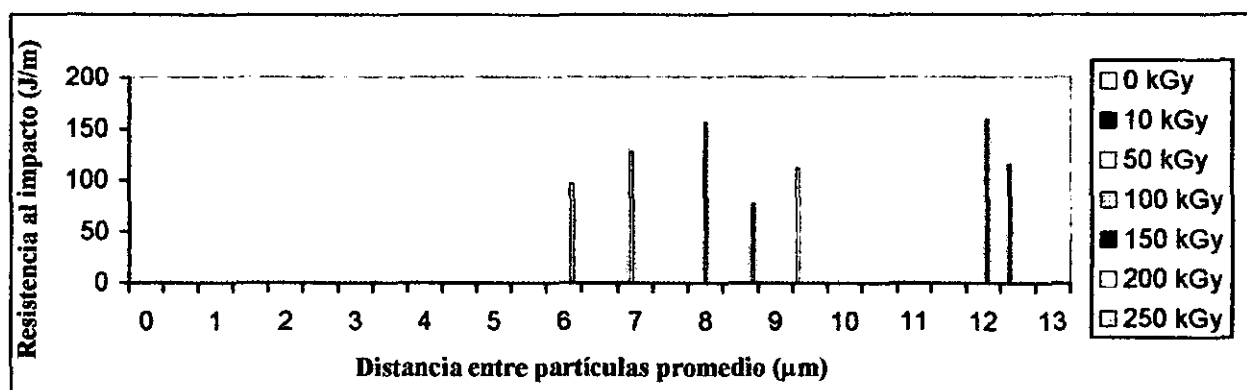


Fig. 5-34. Resistencia al impacto vs Distancia entre partículas promedio, para las mezclas con hule estrella SBR-2 irradiadas a diferentes dosis.

Para las mezclas con hule estrella, los valores más altos de la resistencia al impacto se logran cuando la distancia entre partículas varía entre 7.77 y 11.96 μm . En términos generales, el intervalo de las distancias entre partículas es mayor para las mezclas con hule SBR-1.

Respecto al aumento de las dosis de radiación, para las mezclas con hule estrella SBR-1, se tienen las siguientes situaciones:

1. Los mayores valores de la resistencia al impacto se obtienen para una dosis de 50 kGy.
2. Los diámetros promedio, van disminuyendo hasta alcanzar un valor mínimo a los 150 kGy.

3. Las distancias entre partículas, van aumentando hasta llegar a un valor máximo a los 150 kGy.

En el caso de las mezclas con hule estrella SBR-2, la situación es diferente. Se obtiene los mayores valores de la resistencia al impacto a una dosis de 150 kGy. Los diámetros promedio, también van disminuyendo, pero alcanzan un valor mínimo a menor dosis (150 kGy). Finalmente, las distancias entre partículas, también van aumentando. Pero el valor máximo lo logran a 10 kGy.

Para las mezclas con hules lineales, la relaciones entre la *resistencia al impacto* y la *distancia entre partículas promedio*, se presentan en las figuras 5-35, 5-36 y 5-37.

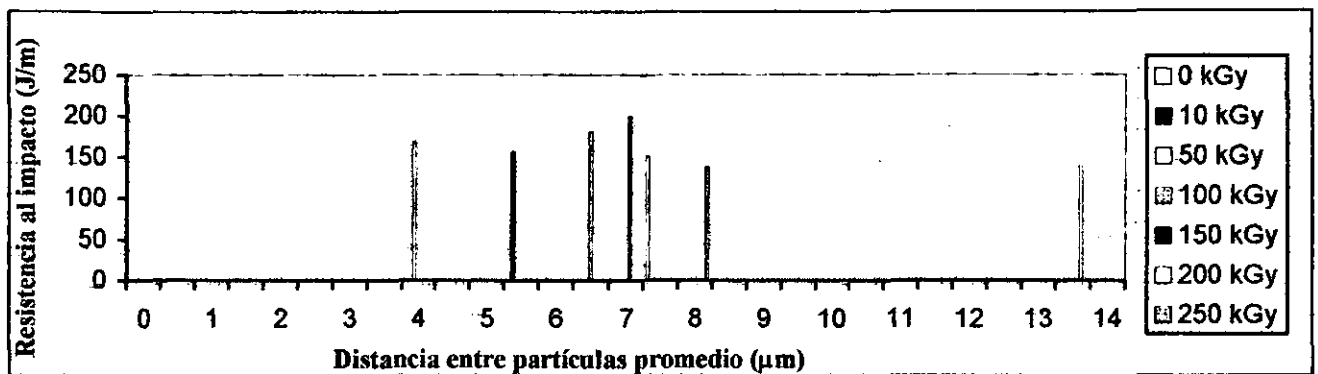


Fig. 5-35. Resistencia al impacto vs Distancia entre partículas promedio, para las mezclas con hule lineal SBR-3 irradiadas a diferentes dosis.

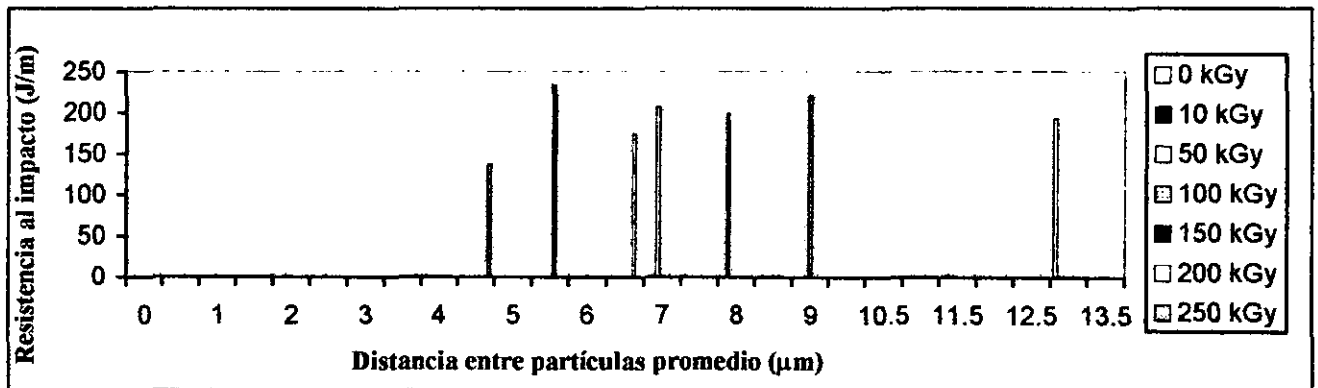


Fig. 5-36. Resistencia al impacto vs Distancia entre partículas promedio, para las mezclas con hule lineal SBR-4 irradiadas a diferentes dosis.

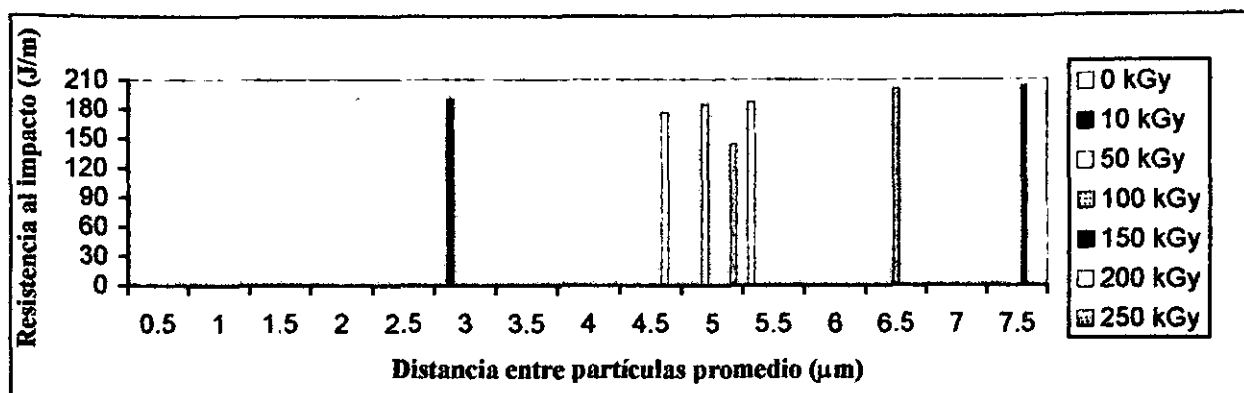


Fig. 5-37. Resistencia al impacto vs Distancia entre partículas promedio, para las mezclas con hule lineal SBR-5 irradiadas a diferentes dosis.

Para las mezclas con hule lineal, los valores más altos de la resistencia al impacto se logran cuando la distancia entre partículas varía entre 5.43 y 7.52 μm . En términos generales, el intervalo de las distancias entre partículas es mayor para las mezclas con hule SBR-3.

Respecto al aumento de las dosis de radiación, se tienen las siguientes situaciones:

1. En cada una de las mezclas, los mayores valores de la resistencia al impacto se obtienen para una dosis de 150 kGy.
2. Los diámetros promedio, van aumentando hasta alcanzar un valor máximo a los 150 kGy.
3. Las distancias entre partículas, también van aumentando. Pero los valores máximos se alcanzan entre 100 y 200 kGy.

Finalmente, para las mezclas con hule multibloque (SBR-6), se presenta en la siguiente figura la relación entre la *resistencia al impacto* y la *distancia entre partículas promedio*.

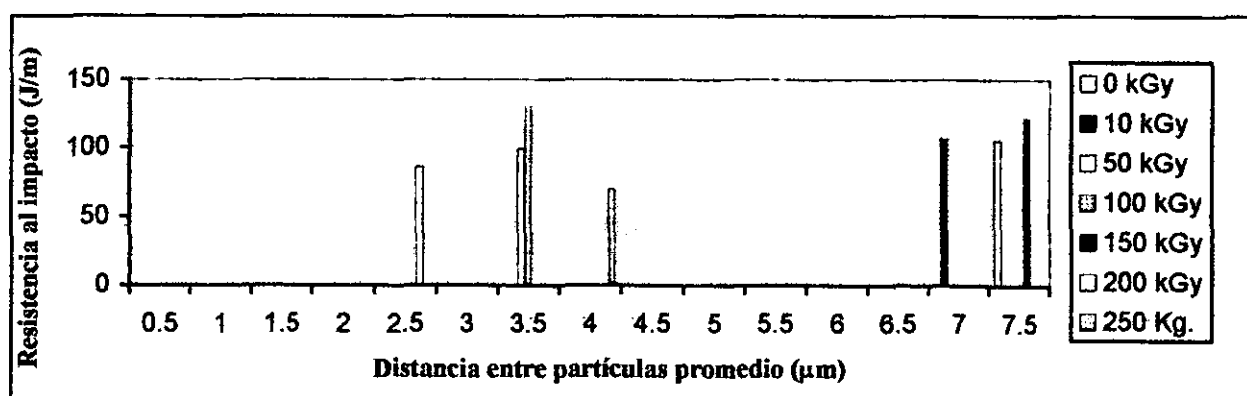


Fig. 5-38. Resistencia al impacto vs Distancia entre partículas promedio, para las mezclas con hule multibloque SBR-6 irradiadas a diferentes dosis.

Para éste tipo de mezclas, respecto al aumento de las dosis de radiación, se encuentra que:

1. Los mayores valores de la resistencia al impacto se obtienen para una dosis de 150 kGy. Situación similar al de las mezclas con hule lineal.
2. Los diámetros promedio, van disminuyendo hasta alcanzar un valor mínimo a los 200 kGy.
3. Las distancias entre partículas, van aumentando hasta alcanzar un valor máximos a los 150 kGy.

5.3.3. Evaluación mediante la teoría de escalamiento

De acuerdo a la teoría de escalamiento es posible mediante el cálculo de *prefactores* y de *exponentes* llegar a una aproximación, de los resultados experimentales.

En las mezclas no irradiadas, se pueden identificar las siguientes variables:

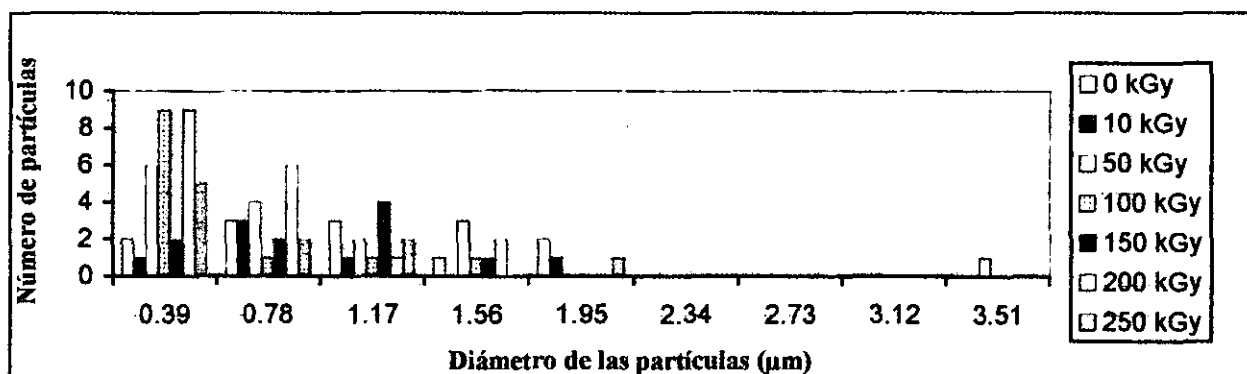
- El tipo de hule empleado: estrella, lineal o multibloque
- La razón de contenidos butadieno/estireno en los distintos hules

Como resultado de la irradiación de las mezclas, las variables son:

- La dosis de radiación, que va de 0 a 250 kGy
- El número de partículas generado por la radiación
- Los diámetros encontrados para las partículas
- Las distancias entre las partículas

Es posible en principio, involucrar a las variables antes mencionadas en ecuaciones de escalamiento. Que permitirán sentar las bases para la predicción de los efectos provocados por la radiación gamma en éste tipo de mezclas. Sin embargo el cálculo de cada una de las ecuaciones está fuera de los alcances de esta tesis. No obstante, fue posible encontrar una ecuación de escalamiento que involucra a las variables: dosis de radiación, número de partículas y diámetro de las partículas.

En términos generales, las gráficas de la relación entre el *número de partículas* y los *diámetros de las partículas* son del siguiente tipo:



Número de partículas vs diámetro de las partículas, para la mezcla con hule estrella (SBR-2) irradiada a diferentes dosis.

El comportamiento en las gráficas, conforme aumenta la dosis de radiación es de dos tipos. Por un lado, se tienen períodos de oscilación, como si se tratase de funciones senoidales o cosenoidales. Por otro, los valores disminuyen, al parecer se trata de una función de tipo exponencial.

Al parecer los valores del número de partículas responden a una ecuación del tipo:

$$y(x) = \exp(-x) * \cos(x)$$

Ahora bien, de acuerdo a la teoría de escalamiento, es posible encontrar relaciones del tipo:

$$f(x) = A x^\alpha$$

en donde, la función depende de *exponentes* y de *prefactores*. Los exponentes deben estar en función de las variables involucradas, es decir:

$$\alpha_i = \alpha (\text{variables})$$

por ejemplo, $\alpha_1 = \alpha$ (*diámetro de las partículas*). Los prefactores pueden estar en función de alguna de las variables experimentales o bien ser constantes.

Teniendo en cuenta estas condiciones, se aproximaron los valores a diferentes funciones. Fue posible encontrar la siguiente ecuación:

$$\text{Número de partículas} = (\exp -(x^{\alpha_1})) * ((\cos (A_1 x^{\alpha_1})) + A_2)$$

En donde: $\alpha_1 = \alpha$ (*diámetro de las partículas*)
 $A_1 = A$ (*dosis de radiación*)
 $A_2 = \text{máximo número de partículas}$

De los resultados experimentales para las mezclas con hule estrella SBR-1 que se irradiaron a una dosis de 10 kGy, la ecuación de aproximación fue:

$$y = (\exp -(x^{0.52})) * ((\cos (10x^{0.52})) + 15)$$

Para las mismas mezclas pero que se irradiaron a una dosis de 50 kGy, la ecuación fue:

$$y = (\exp -(x^{1.1})) * ((\cos (50x^{1.1})) + 15)$$

Se observa que van cambiando los exponentes $\alpha_1 = \alpha$ (*diámetro de las partículas*) y los prefactores $A_1 = A$ (*dosis de radiación*). En la siguiente tabla se muestran los exponentes y los prefactores, para las mezclas con hule SBR-1 irradiadas a diferentes dosis.

$\alpha_1 = \alpha$ (diámetro de las partículas)	$A_1 = A$ (dosis de radiación)
0.52	10
1.10	50
0.59	150
1.15	200
2.34	250

Tabla 5-11. Prefactores y exponentes de escalamiento, de las mezclas con hule SBR-1 irradiadas a diferentes dosis.

Con estos parámetros de escalamiento se obtuvieron las siguientes aproximaciones para la relación entre el *número de partículas* y los *diámetros de las partículas*, para cada una de mezclas irradiadas.

Diáme.	Dosis (kGy)									
	10		50		150		200		250	
	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.
0.39	6	8.7	5	10.6	7	7.9	10	10.0	14	14.1
0.78	5	5.9	8	7.5	2	6.2	7	7.3	10	9.3
1.17	2	5.0	5	4.6			2	4.4	7	3.8
1.56	3	4.5	3	2.9						
2.34	2	3.0								

Tabla 5-12. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-1 irradiadas a diferentes dosis.

Puede observarse que los resultados teóricos representan una buena aproximación de los datos experimentales (Fig. 5-39, 5-40 y 5-41).

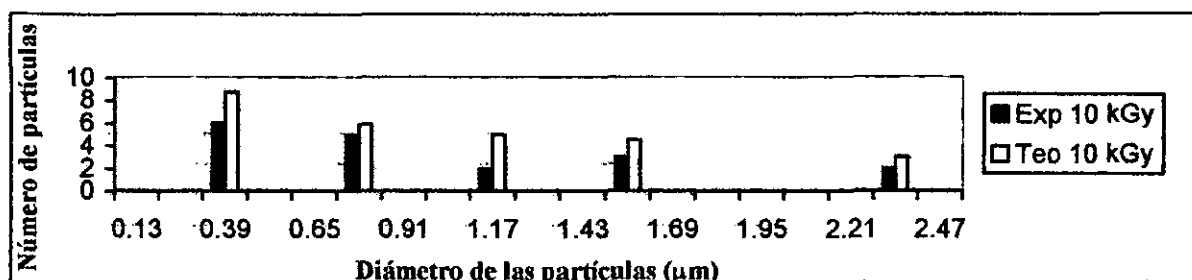


Fig. 5-39. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-1 irradiadas a 10 kGy.

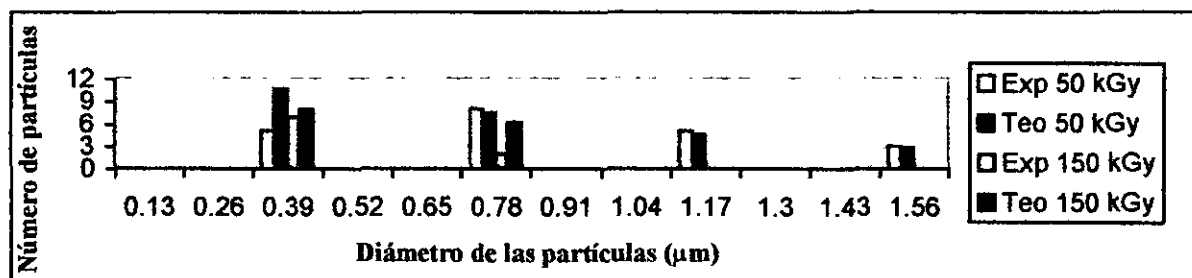


Fig. 5-40. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-1 irradiadas a 50 y 150 kGy.

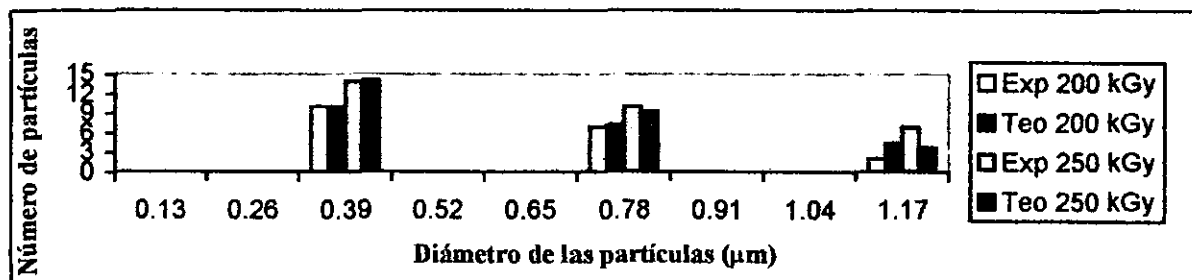


Fig. 5-41. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-1 irradiadas a 200 y 250 kGy.

Una vez que se obtienen los parámetros α_1 y A_1 . De acuerdo a la teoría de escalamiento, es posible obtener una función en términos de los exponentes, del tipo:

$$\text{Exponente} = B (\text{variable experimental})^\beta$$

Es decir, se debe obtener una función sencilla, que contenga una constante (B) y un exponente (β). De ser posible, una función lineal, es decir cuando el exponente es uno. De acuerdo a este segundo planteamiento de la teoría de escalamiento, se procedió a graficar los exponentes en función de la dosis de radiación. El resultado es la siguiente gráfica.

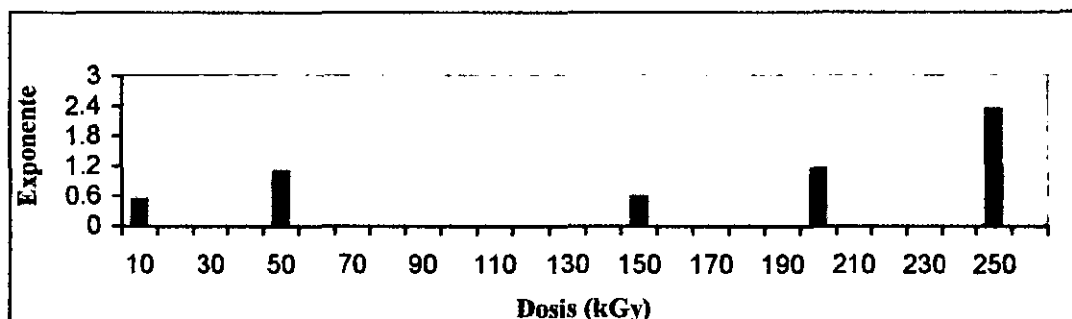


Fig. 5-42. Exponente vs dosis de radiación, para las mezclas con hule SBR-1 irradiadas a diferentes dosis.

Con los datos de la gráfica se debe calcular la ecuación “maestra”. La cual permitiría obtener el exponente correspondiente a cada una de las dosis de radiación. Con esto, se conocería el número de partículas y sus diámetros respectivos.

Para las mezclas con hule SBR-2 irradiadas a diferentes dosis, los cálculos se muestran a continuación.

$\alpha_1 = \alpha$ (diámetro de las partículas)	$A_1 = A$ (dosis de radiación)
0.79	50
1.7	150
2.1	200
0.54	250

Tabla 5-13. Prefactores y exponentes de escalamiento, de las mezclas con hule SBR-2 irradiadas a diferentes dosis.

Con estos parámetros de escalamiento se obtienen las siguientes aproximaciones.

Diám.	Dosis (kGy)							
	50		100		200		250	
	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.
0.39	6	6.1	9	8.9	9	9.1	5	5.0
0.78	4	4.0	1	5.8	6	6.1	2	4.0
1.17	2	3.5	1	2.9	1	2.5	2	3.6
1.56	3	2.6	1	1.3	2	0.8		
1.95							1	2.2
3.51	1	0.7						

Tabla 5-14. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-2 irradiadas a diferentes dosis.

Puede observarse que los resultados teóricos representan una buena aproximación de los datos experimentales (Fig. 5-43 y 5-44).

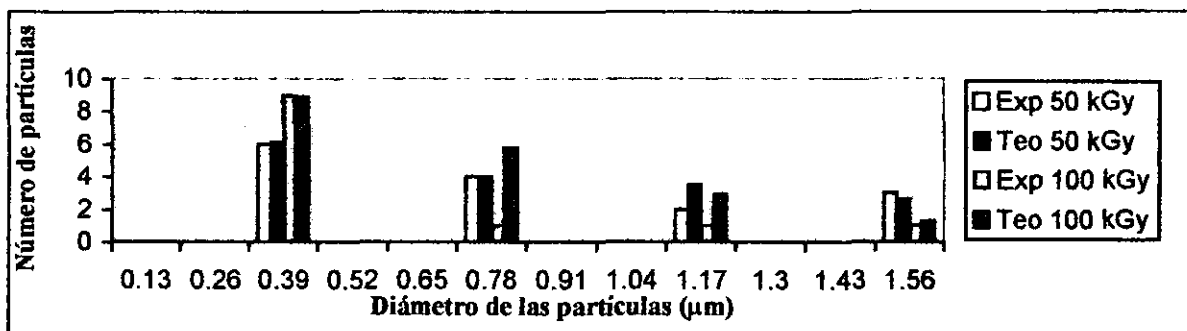


Fig. 5-43. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-2 irradiadas a 50 y 100 kGy.

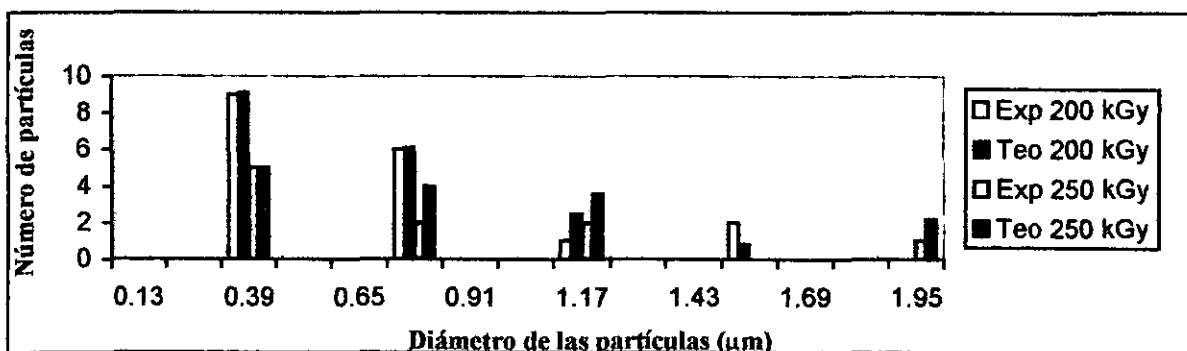


Fig. 5-44. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-2 irradiadas a 200 y 250 kGy.

La relación entre los exponentes y las dosis de radiación, es:

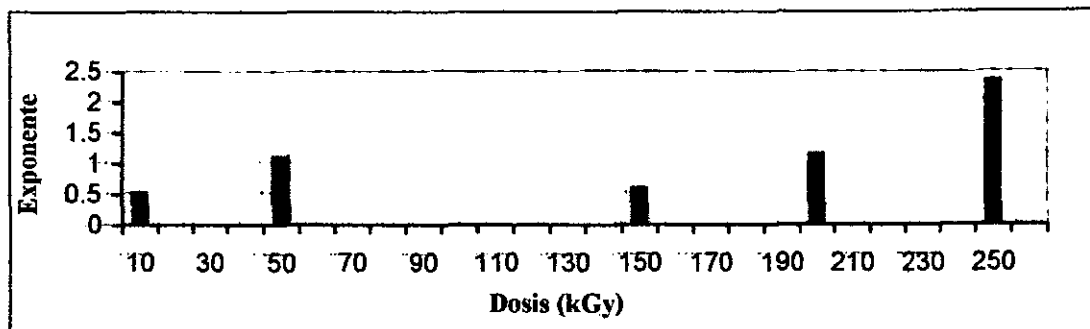


Fig. 5-45. Exponente vs dosis de radiación, para las mezclas con hule SBR-2 irradiadas a diferentes dosis.

Para las mezclas con hule SBR-3, los resultados fueron:

$\alpha_1 = \alpha$ (diámetro de las partículas)	$A_1 = A$ (dosis de radiación)
0.37	10
0.88	50
0.96	100
0.97	150
0.97	250

Tabla 5-15. Prefactores y exponentes de escalamiento, de las mezclas con hule SBR-3 irradiadas a diferentes dosis.

Con estos parámetros de escalamiento se obtienen las siguientes aproximaciones.

Diám.	Dosis (kGy)									
	10		50		100		150		250	
	Exp	Teo	Exp	Teo	Exp	Teo	Exp	Teo	Exp	Teo
0.26	5	5.9								
0.39			1	6.0	7	6.5	3	6.4	4	6.1
0.52	3	4.5								
0.78	1	3.6	5	4.5	4	4.6	5	4.5	4	4.1
1.04	1	3.3								
1.17			4	3.5	3	3.2	3	3.0	2	2.8
1.30	2	3.3								
1.56			3	2.1	1	2.4	3	2.4	1	2.3
1.95			2	1.8			2	1.6		
2.34					1	1.5	2	0.9	1	1.0

Tabla 5-16. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-3 irradiadas a diferentes dosis.

Puede observarse que los resultados teóricos representan una buena aproximación de los datos experimentales (Fig. 5-46, 5-47 y 5-48).

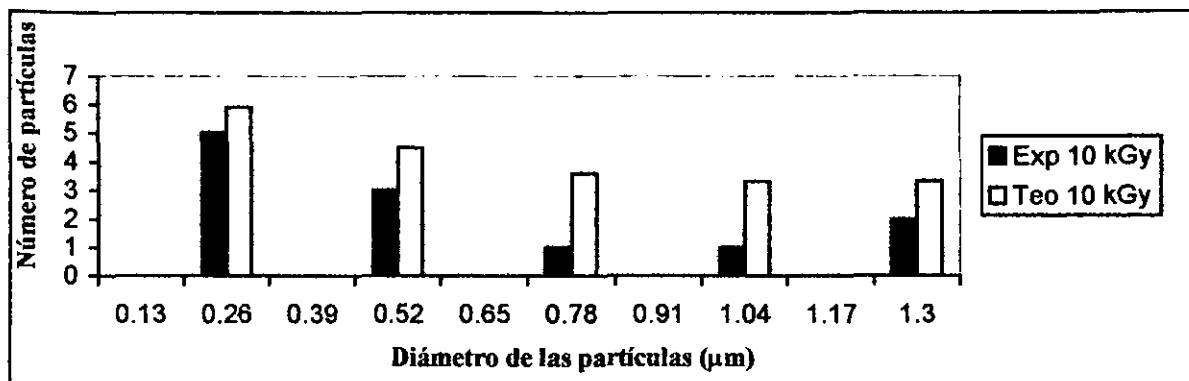


Fig. 5-46. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-3 irradiadas a 10 kGy.

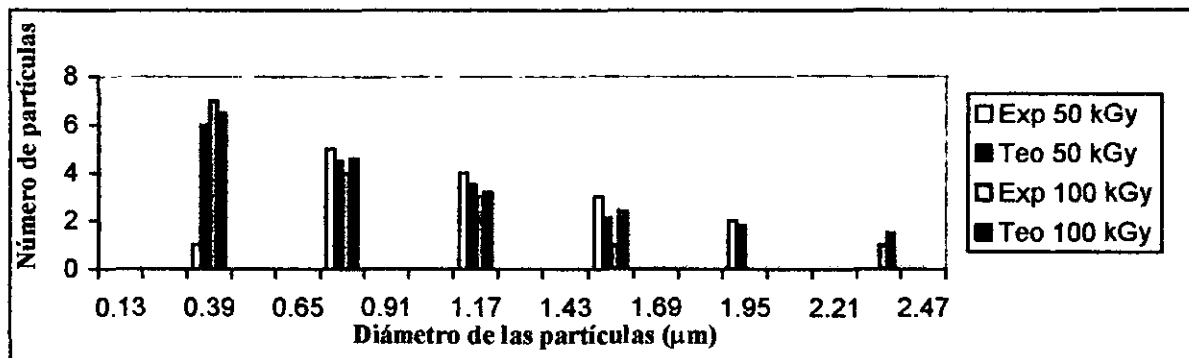


Fig. 5-47. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-3 irradiadas a 50 y 100 kGy.

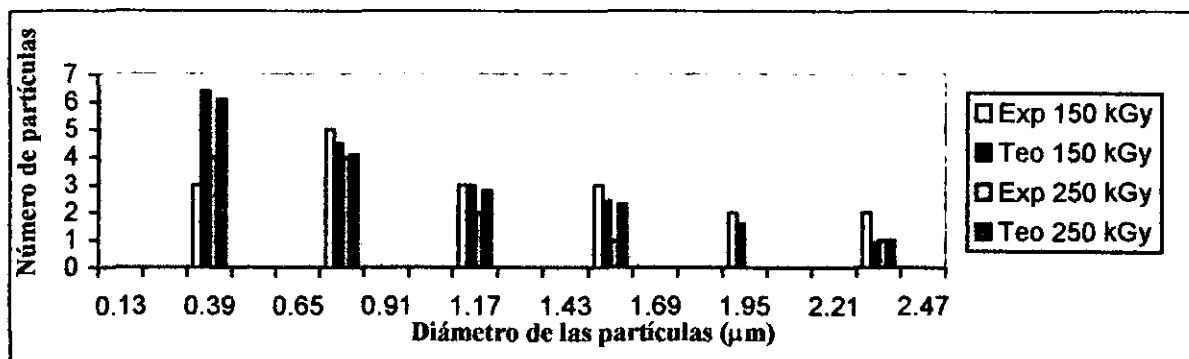


Fig. 5-48. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-3 irradiadas a 150 y 250 kGy.

La relación entre los exponentes y las dosis de radiación, es:

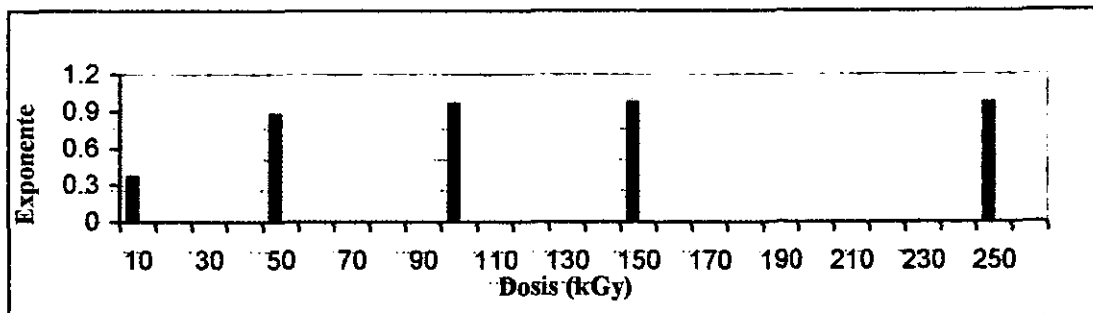


Fig. 5-49. Exponente vs dosis de radiación, para las mezclas con hule SBR-3 irradiadas a diferentes dosis.

Para las mezclas que utilizaron el hule SBR-4, los resultados fueron:

$\alpha_1 = \alpha$ (diámetro de las partículas)	$A_1 = A$ (dosis de radiación)
0.53	10
0.55	50
0.69	100
0.76	150

Tabla 5-17. Prefactores y exponentes de escalamiento, de las mezclas con hule SBR-4 irradiadas a diferentes dosis.

Con estos parámetros de escalamiento se obtienen las siguientes aproximaciones.

Diám.	Dosis (kGy)							
	10		50		100		200	
	Exp	Teo	Exp	Teo	Exp	Teo	Exp	Teo
0.39	8	6.0	14	5.3	6	6.2	5	6.1
0.78	3	3.9	4	4.4	4	4.5	5	4.6
1.17	1	3.3	1	3.1	2	2.9	4	3.0
1.56	1	3.1	1	3.0	1	2.4		
1.95							3	1.9
2.34			1	1.8				
2.73							1	1.0

Tabla 5-18. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-4 irradiadas a diferentes dosis.

Puede observarse que los resultados teóricos representan una buena aproximación de los datos experimentales (Fig. 5-50 y 5-51).

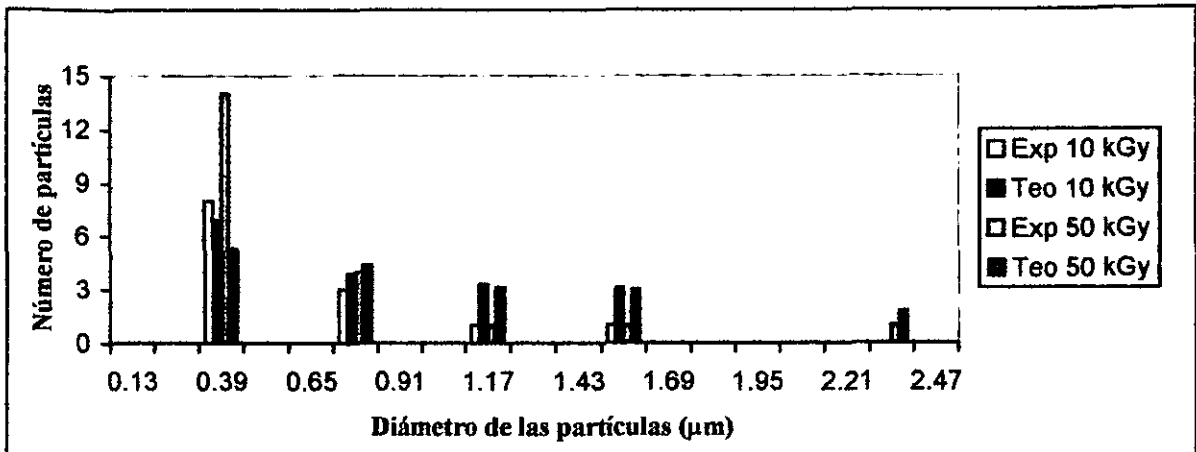


Fig. 5-50. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-4 irradiadas a 10 y 50 kGy.

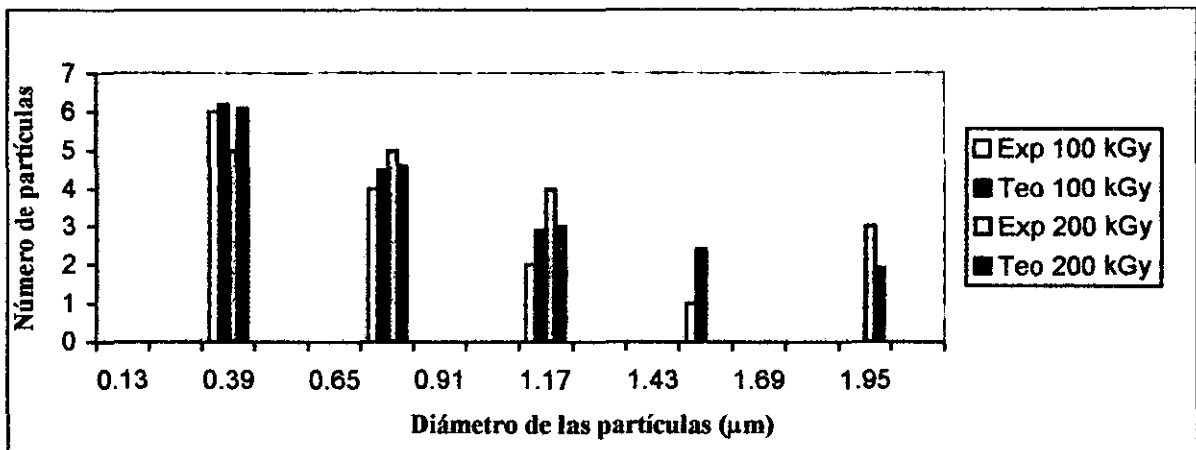


Fig. 5-51. Valores experimentales y teóricos del número de partículas de las mezclas con hule SBR-4 irradiadas a 100 y 200 kGy.

La relación entre los exponentes y las dosis de radiación, es:

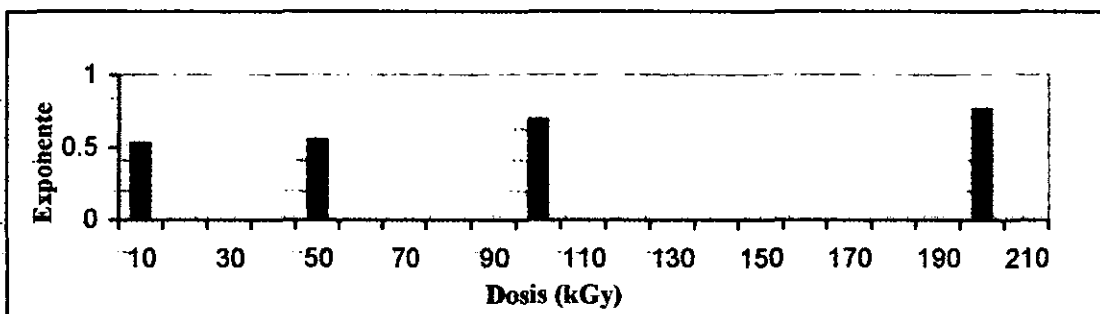


Fig. 5-52. Exponente vs Dosis, para las mezclas con hule SBR-4 irradiadas a diferentes dosis.

5.3.4 Espectroscopía de las mezclas irradiadas

Después de irradiar las mezclas más resistentes al impacto, los cambios estructurales fueron evaluados utilizando espectroscopías FT-Infrarroja y FT-Raman. Los espectros FT-Infrarrojos se muestra en la siguiente figura.

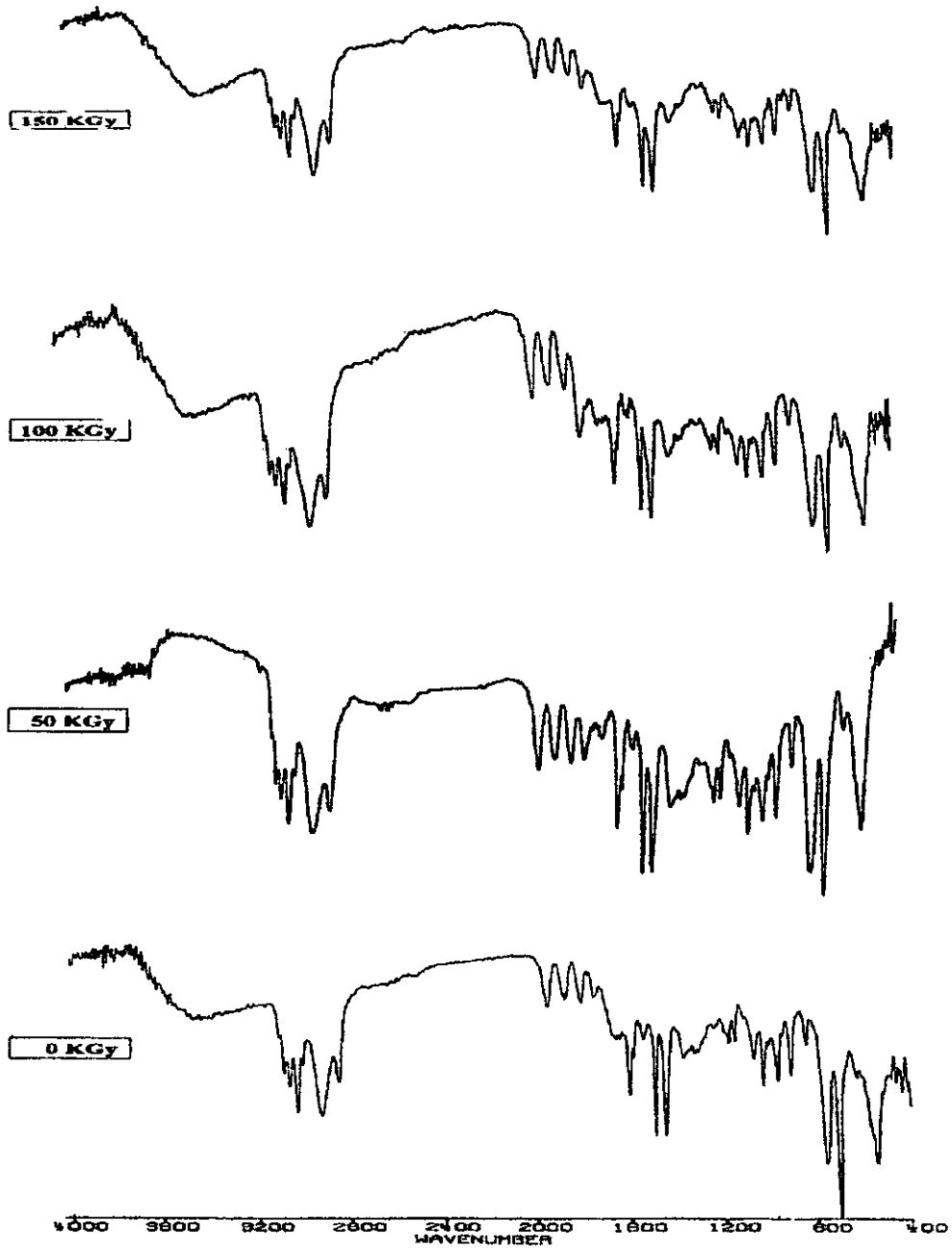


Fig. 5-53. Espectros FT-Infrarrojos de las mezcla más resistente al impacto irradiadas a diferentes dosis.

Conforme aumenta la dosis de radiación, existen cambios en tres regiones importantes: $1751\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$, $1335\text{-}1238\text{ cm}^{-1}$ y $900\text{-}748\text{ cm}^{-1}$ (figura 5-54). En la primera región, correspondiente a la contribución del polibutadieno [vibraciones de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{C})$]: la mezcla no irradiada presenta dos bandas a 1661 y 1643 cm^{-1} (configuración *trans-1,4-* y *vinilo*, respectivamente). Para una dosis de 50 kGy sólo fue observada la banda a 1661 cm^{-1} y para 100 kGy , ésta banda tuvo un corrimiento a 1669 cm^{-1} . Finalmente para 150 kGy sólo es detectada la banda a 1639 cm^{-1} (contribución *vinilo*).

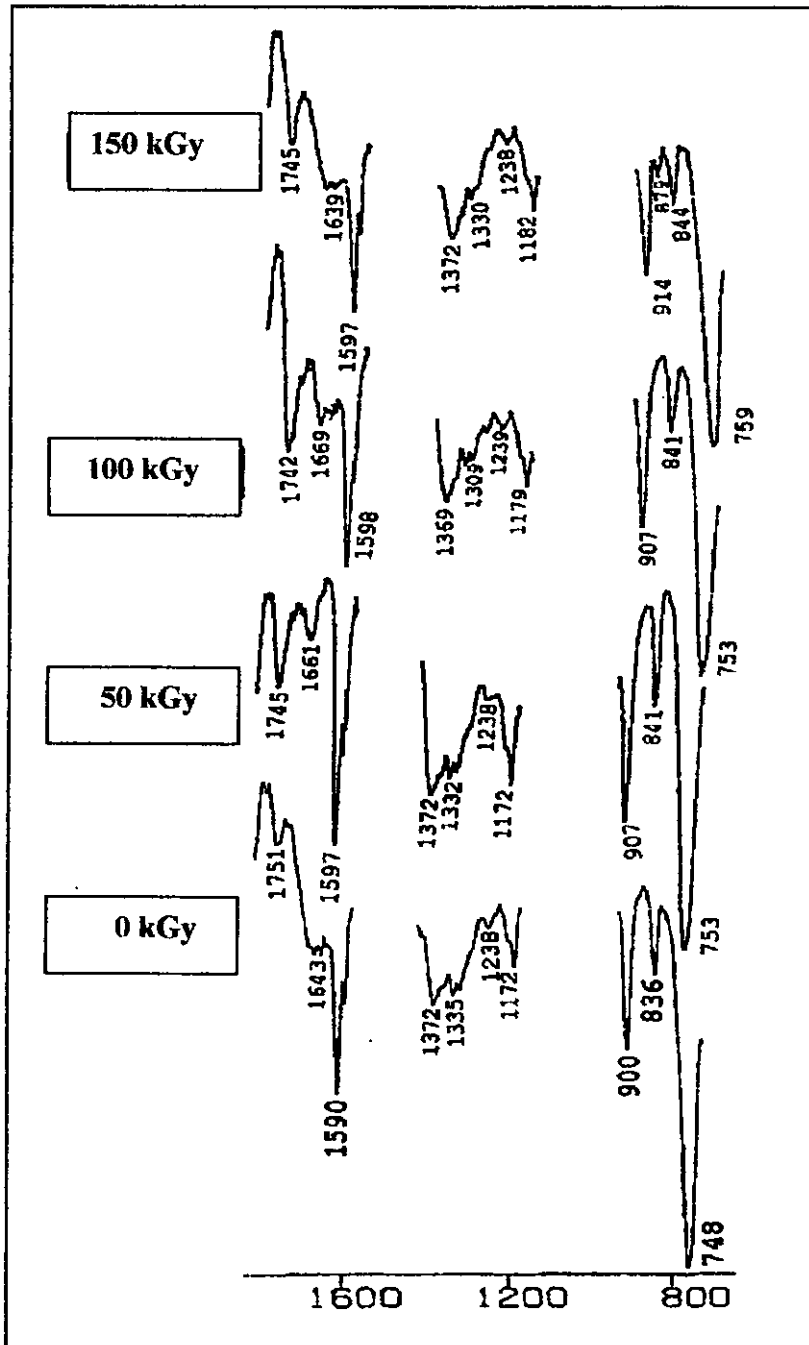


Figura 5-54. Regiones de los espectros FT-Infrarrojos a diferentes dosis de radiación.

En la segunda región, es posible detectar cambios alrededor de la banda a 1309 cm^{-1} , correspondiente a la configuración *cis-1,4*- [vibración de deformación δ (C-H) en el plano]. Para 50 y 100 kGy ésta banda es estable. Sin embargo, cuando la dosis se incrementa a 150 kGy la banda a 1312 cm^{-1} desaparece.

En la tercera región, cuando la dosis alcanza los 150 kGy es posible observar la banda a 879 cm^{-1} , correspondientes a la vibración ν (C-C), que no está presente en los otros espectros.

Los cambios mediante espectroscopía FT-Raman no son notables, ya que sólo existe corrimiento en dos bandas: de 1023 a 1029 cm^{-1} y de 1191 a 1197 cm^{-1} (Los espectros no son mostrados).

5.3.5 Evaluación térmica de las mezclas irradiadas

La tabla 5-19 resume el comportamiento térmico de las mezclas irradiadas más resistentes al impacto. Se observa que la temperatura de fundido disminuye 37.38°C cuando se alcanzan los 250 kGy. Las mezclas mantiene 95.02 % de la masa inicial hasta una temperatura de 379.34°C (figura 5-55).

Debido a la disminución de la temperatura de fundido y al porcentaje de masa perdido. Se puede deducir que la radiación produce rompimiento de enlaces. Haciendo que el material sea menos resistente a la temperatura.

Dosis (kGy)	(%) de masa	Temperatura del (%) de masa ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de fundido ($^{\circ}\text{C}$) (T_m)
0	97.69	389.42	467.14
100	97.39	393.17	461.90
150	95.01	392.94	445.71
200	94.95	381.11	438.80
250	95.02	379.34	429.76

Tabla 5-19. Datos de TGA de las mezclas más resistentes al impacto, irradiadas de 100 a 250 kGy.

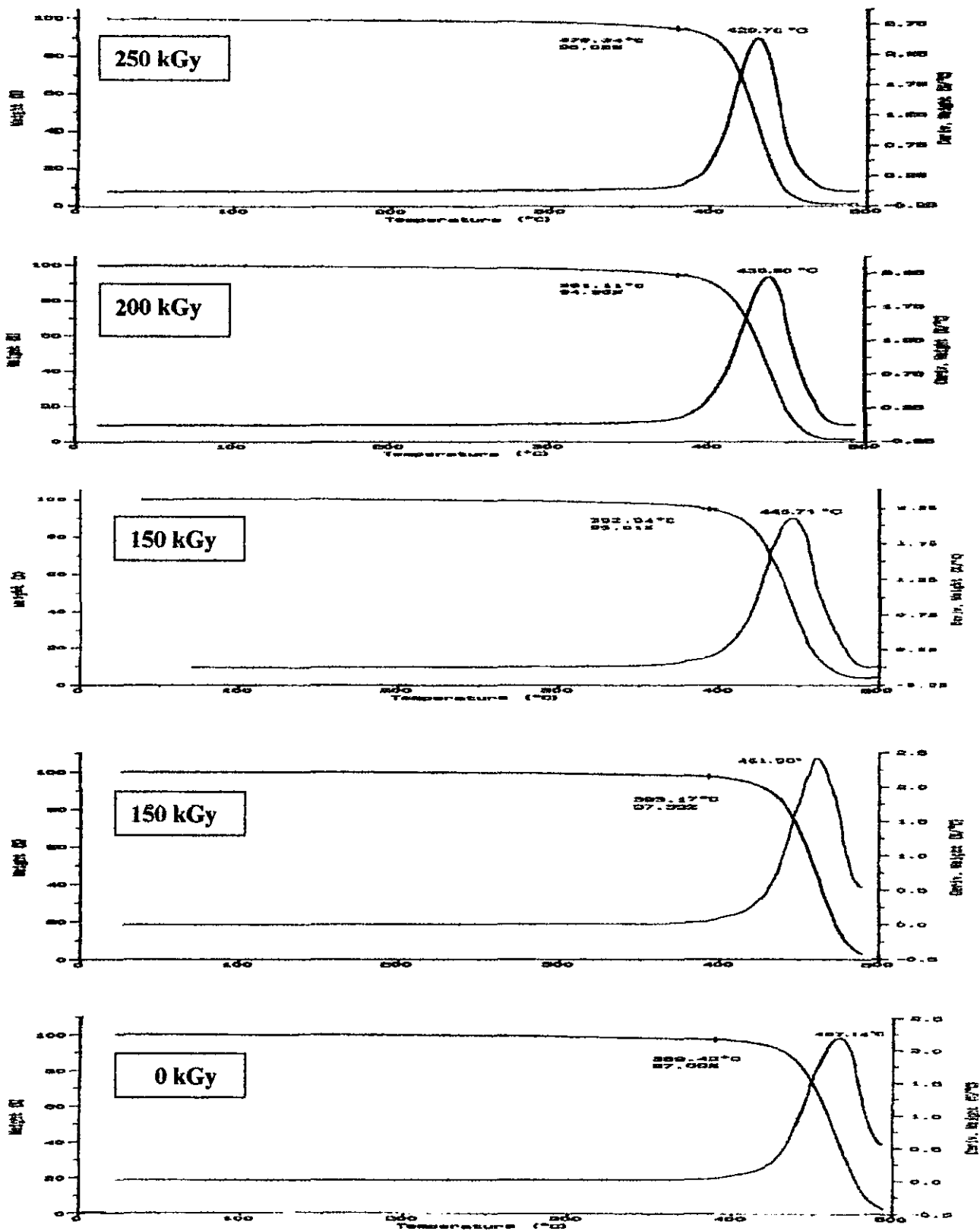


Fig. 5-55. Curvas de (%) peso vs temperatura, de las mezclas con SBR-4 irradiadas a diferentes dosis.

La radiación gamma provoca que la temperatura de transición vítrea (T_g), varíe en el intervalo de 99.17° C a 103.08° C. Es decir, la diferencia es de tan sólo 3.98° C. En general conforme aumenta la dosis de radiación la temperatura de transición vítrea aumenta. La tabla 5-20 y la figura 5-56 muestran éste comportamiento.

Dosis (kGy)	ΔT (°C)	Temperatura de transición vítrea (T_g) (°C)	Flujo de calor (W/g)	Pico exotérmico (T_c) (°C)
0	94.43 – 103.72	99.17	- 0.026	162.81
100	98.78 – 104.76	101.48	- 0.025	-
150	96.50 – 105.82	103.08	- 0.025	-
200	94.37 – 103.95	101.00	- 0.033	157.54
250	97.66 - 105.76	101.24	- 0.023	152.57

Tabla 5-20. Temperatura T_g para las mezclas con SBR-4 irradiadas a diferentes dosis.

En la figura 5-56, se muestran los cambios del calor específico (C_p) y de la temperatura de transición vítrea (T_g), de acuerdo a la dosis de irradiación gamma.

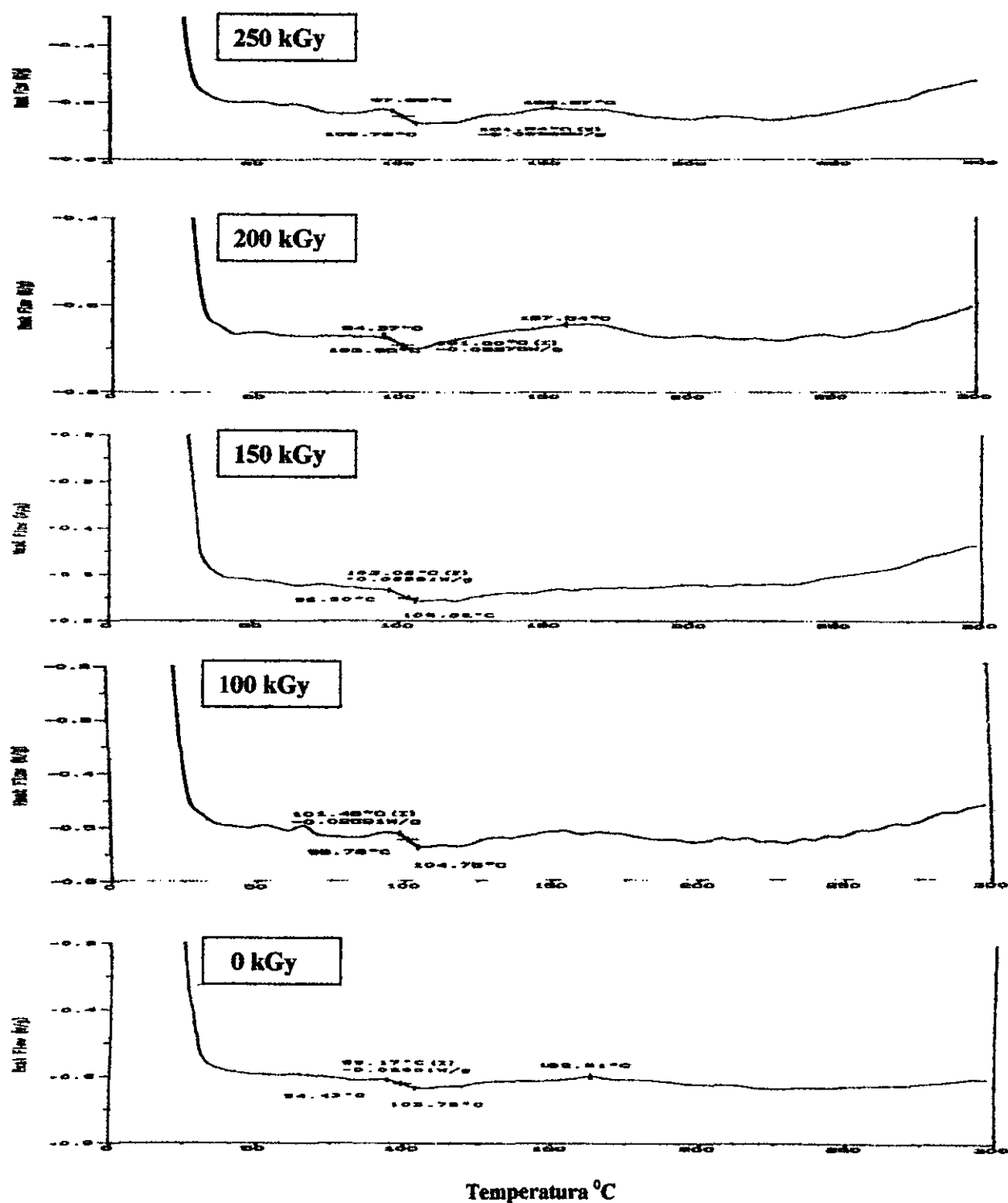


Fig. 5-56. flujo de calor vs temperatura de las mezclas con SBR-4 irradiadas a diferentes dosis.

CAPITULO VI

6.1 MODELOS PARA LA EXPLICACION DE LA RESISTENCIA AL IMPACTO

6.1.1 Introducción

En los polímeros diseñados para resistir alto impacto, existen muchos factores que determinan el grado de dureza. Entre los que se encuentran la adhesión entre la matriz y el hule, la distribución de los tamaños de las partículas de hule, los contenidos en peso y en volumen de la fase hule y la composición de la matriz [80]. En HIPS es difícil determinar el efecto de cada una de estas variables. Sin embargo, se han podido estudiar en conjunto algunas de ellas [63-64,115].

En términos generales, algunos modelos mencionan que las mezclas van hacia una transición duro-frágil, cuando *la distancia entre partículas alcanza un valor crítico*. Otros modelos, menciona que la transición duro-frágil se logra cuando se alcanza un *tamaño de partícula crítico*. En general, cuando se incrementa el contenido de hule el tamaño de las partículas aumenta.

En ambos tipos de propuestas, se consideran el contenido en volumen de hule y la adhesión entre la matriz y el hule. De aquí, el cuidado sobre el control de ambos, cuando se procesa una nueva mezcla [80].

También se toman en cuenta la formación de grietas en las interfases entre la matriz y las partículas de hule. En términos generales, la energía disipada es directamente proporcional al grado de agrietamiento [116].

Si se conocen los efectos provocados por cada una de las variables involucradas en el alto impacto. Es posible tener el control de la fractura por grietas. Desafortunadamente muy poco es conocido sobre este hecho. En HIPS se ha encontrado que la formación de grietas se fortalece por las partículas de hule. Cuyos diámetros se encuentran en el intervalo de 1 a 4 μm [117].

6.1.2 Modelos que relacionan las características de las partículas y la fracción en volumen de hule

La relación entre las características de las partículas de hule y la fracción en volumen de hule, se puede establecer mediante tres modelos diferentes:

1. Modelo de área interfacial
2. Modelo de concentración de partículas
3. Modelo de distancia entre partículas crítica

En estos modelos, las partículas de hule se consideran esféricas, del mismo tamaño y arregladas en una red cúbica. Lo cual permite la simplificación de los cálculos. No son tomados en cuenta los efectos provocados por las formas de las partículas, la distribución de tamaños y la distribución espacial.

a) Modelo de área interfacial

En este modelo, la transición duro-frágil ocurre cuando el área entre el hule y la matriz toma un valor crítico. Se relaciona con el diámetro de partícula crítico (d_c), mediante:

$$d_c = 6 \phi_r / A_c \quad (1)$$

donde :

ϕ_r = fracción en volumen de hule

A_c = área interfacial crítica por unidad de volumen

El área interfacial crítica es por definición independiente de la fracción en volumen de hule y del diámetro de partícula crítico. Como se puede observar, pueden suceder varias situaciones. Por ejemplo, si aumenta la fracción en volumen de hule aumenta el diámetro de partícula crítico, o bien si se mantiene fijo el valor de la fracción en volumen de hule, el diámetro de partícula crítico aumenta cuando el área interfacial disminuye.

b) Modelo de concentración de partículas

En este modelo, la transición duro-frágil ocurre cuando el número de partículas por unidad de volumen en la mezcla, toma un valor crítico. Se relaciona con el diámetro de partícula crítico (d_c), mediante:

$$d_c = [(6 \phi_r) / (\pi N_c)]^{1/3} \quad (2)$$

donde :

N_c = densidad crítica de las partículas de hule, en el inicio de la transición duro-frágil

Ahora el diámetro de partícula crítico depende de la concentración de partículas en una unidad de volumen. Se predice una relación lineal entre d_c y $\phi_r^{1/3}$.

c) Modelo de distancia entre partículas

En este modelo, la transición duro-frágil ocurre cuando la distancia entre dos partículas vecinas, toma un valor crítico. Se relaciona con el diámetro de partícula crítico (d_c), mediante:

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

donde :

ϕ_r = fracción en volumen de hule

T_c = distancia entre partículas crítica, ver figura 6-1.

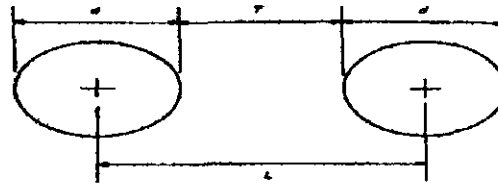


Figura 6-1. Representación de la distancia entre partículas: T=superficie-a-superficie, L=centro-a-centro. d es el diámetro de partícula de hule.

En la ecuación, la distancia entre partículas crítica es por definición independiente del diámetro de partícula crítica y de la fracción en volumen de hule. De esta misma ecuación se puede encontrar la fracción en volumen crítica, a la cual ocurrirá la transición duro-frágil. Es decir :

$$\phi_{rc} = (\pi/6) / [1 + (T_c/d)]^3 \quad (4)$$

donde

ϕ_{rc} = fracción en volumen de hule crítica
 d = diámetro de la partícula

También conforme a la figura 6-1, es posible calcular el inicio de la transición duro-frágil en términos de una distancia entre partículas centro-a-centro crítica (L_c). La razón crítica $(L/d)_c$ está dada por :

$$(L/d)_c = (T/d)_c + 1 = [\pi/(6\phi_r)]^{1/3} \quad (5)$$

La representación grafica de la ecuación 5 se muestra en la figura 6-2. Se tiene ahora como parámetro a la razón entre la distancia entre partículas centro-a-centro y el diámetro de las partículas $(L/d)_c$. Esta razón depende de la fracción en volumen de hule (ϕ_r).

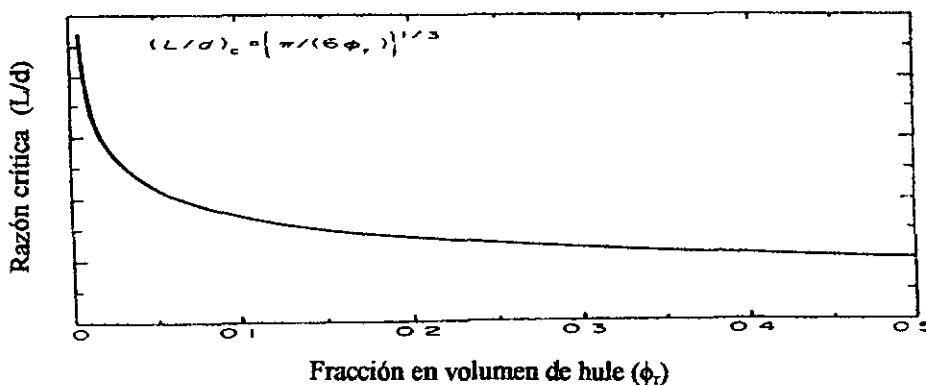


Figura 6-2. Razón crítica (L/d) vs fracción en volumen de hule (ϕ_r).

Cuando las partículas de hule están muy separadas, el campo de esfuerzos alrededor de cada una de las partículas, casi no es afectado por la presencia de otras partículas. Por este motivo, el campo de esfuerzos en la matriz es simplemente una superposición de los esfuerzos localizados alrededor de cada una de las partículas. Sin embargo, cuando las

partículas están lo suficientemente cercanas entre sí, el campo de esfuerzos alrededor de ellas es de magnitud considerable. Esto fortalece la cedencia de la matriz, y da lugar a una transición al comportamiento duro.

En el modelo se ha encontrado que para mezclas en donde las partículas están cercanas unas de las otras, la transición duro-frágil ocurre cuando la distancia entre partículas es igual al valor crítico T_c . La interacción y el fortalecimiento del campo de esfuerzos entre la matriz y las partículas de hule no ha sido teóricamente analizado, debido a la complejidad matemática que conlleva [80]. Sin embargo, existe trabajos que han abordado el tema [118].

6.1.3 Modelos que relacionan la formación de grietas y la fracción en volumen de hule

El modelo de Grocela y Nauman, para la predicción de la resistencia al impacto, está basado en: 1) la iniciación, propagación y terminación de las grietas en la mezcla y 2) la fracción en volumen de hule [82].

En términos generales, el modelo señala que:

- 1) La iniciación y la propagación de las grietas depende de la distribución de esfuerzos en la matriz. Tanto la iniciación como la propagación son poco o nada dependientes de la morfología de la partículas.
- 2) La terminación de las grietas dependen de la morfología.

Respecto al punto 2, un material resistirá más al impacto si se tiene una morfología adecuada para la terminación de las grietas.

En mezclas diseñadas para soportar impacto, las partículas de hule tienen una doble función, por una lado son las responsables de la formación de las grietas y por otro actúan como concentradoras de esfuerzos. En las partículas de hule, además del proceso de elongación normal, se produce una concentración de esfuerzos en su *ecuador*, conocida como *fibrilación*. En HIPS debido al número de oclusiones presentes en las partículas de hule, la fibrilación disminuye. Produciéndose mayor resistencia al impacto [118].

En el proceso de *propagación de la grieta*, se puede tener contacto con el centro de una partícula con oclusiones y producirse fibrilación. También es posible que las grietas se propaguen en una posición cercana a los polos de las partículas. Las grietas que contacta estas zonas tienden a propagarse de inmediato, debido a que existe poca concentración de esfuerzos. En términos generales, la dirección de la propagación de los esfuerzos depende de los campos de esfuerzos propiciados por cada una de las partículas.

El modelo señala que el proceso de *terminación de la grieta* ocurre cuando se intercepta una partícula con un diámetro cuyo valor es la mitad del grosor de la grieta.

También se señala que la energía de fractura se disipa primeramente en regiones en donde existen múltiples grietas. Además, se ha encontrado que la energía disipada en la propagación de las grietas es mayor que la energía usada para iniciar la fractura.

La ecuación para el cálculo de la resistencia al impacto tipo Izod, establece que la resistencia al impacto debida a las partículas de hule es directamente proporcional a la energía total disipada por las grietas menos la energía absorbida por el material. Es decir:

$$I = (I_D - I_O) \frac{(E - E_D)}{(E - E_O)_D} + I_O \quad (6)$$

donde :

- I_D = resistencia al impacto
- I_O = resistencia al impacto de la matriz poliestireno
- E = energía disipada por la mezcla
- E_D = energía empleada para el impacto
- E_O = energía para el impacto de la matriz poliestireno

A su vez, la energía disipada puede calcularse mediante:

$$E = C N_p \psi u \quad (7)$$

donde :

- C = constante, con unidades de energía disipada por longitud de la grieta
- N_p = número de partículas de hule
- ψ = número de grietas por partícula
- u = longitud de la grieta

Puesto que la prueba de impacto Izod es básicamente bidimensional, toda la energía se disipa en el plano de propagación de la ruptura. Para el cálculo del impacto no es necesario conocer el número exacto de partículas en el plano de la prueba, sino únicamente un número relativo. El número exacto de partículas se encuentra multiplicando el número de partículas contabilizadas por la *efectividad* (ϵ), es decir:

$$N_p = N\epsilon = N(d u)_0 \quad (8)$$

donde:

- d = diámetro de la partícula
- u = longitud de la grieta

El subíndice (0) indica que el cálculo se hace con una fracción en volumen de hule del 7%. En general, la *efectividad* es inversamente proporcional al número de partículas que contactan una grieta, pero no la terminan.

El número de grietas iniciales, depende del número de interacciones entre partículas vecinas. Pero se limita a la formación surgida alrededor del ecuador de las partículas.

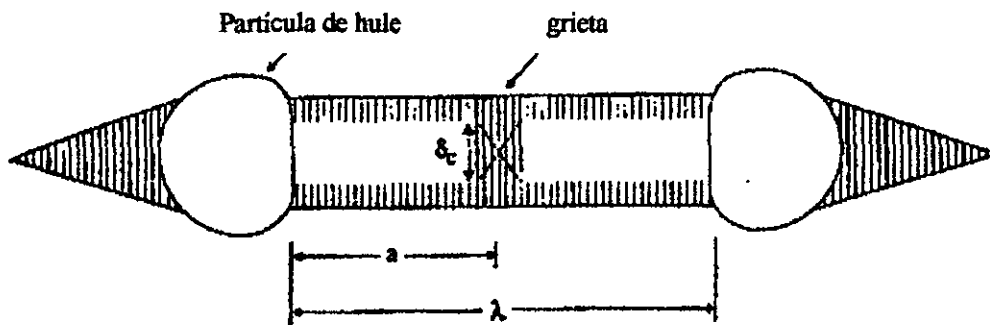
Para simular el mecanismo de fractura haciendo uso de este modelo, es necesario conocer la fracción en volumen de hule, el número de partículas, la longitud de las grietas y el número de las grietas por partícula.

6.1.4 Modelos que involucran la fractura por grietas

La fractura en HIPS, de acuerdo al modelo propuesto por Hull [119], se da una vez que la terminación de la grieta forma un hoyo, creando una concentración de esfuerzos. En contraste, en el modelo propuesto por Hobbs [84], la fractura comienza si las grietas exceden una longitud crítica y termina cuando las grietas se localizan entre partículas grandes. A pesar de contar con estos dos modelos, actualmente no existen mecanismos para el control de grietas.

Durante la fractura, se forman grietas entre partículas vecinas y se realiza el esfuerzo. En efecto, las partículas de hule actúan como *barreras* para las grietas que tienen contacto con ellas. Esta habilidad depende del tamaño y de la morfología de las partículas, así como de la adhesión entre las partículas de hule y la matriz.

Las grietas que existen entre dos partículas pueden aumentar su longitud o bien disminuir su grosor, como se muestra en el figura 6-3.



δ_c = Desplazamiento crítico para la abertura de la grieta
 a = Longitud de la grieta a la fractura
 λ = distancia entre partículas

Figura 6-3. Representación de la formación de grietas en la región de agrietamiento entre dos partículas de hule.

El desplazamiento de abertura crítica (δ_c), provocado por la grieta justo antes de la fractura. Se logra cuando la longitud de grieta (a) es la mitad de la distancia entre partículas (λ), y está dado por:

$$\delta_c = 4 (K_{Ic})^2 / \pi \sigma_y E = 4 AB^2 \sigma_f^2 a / \sigma_y E \quad (9)$$

donde :

K_{Ic} = factor de intensidad del esfuerzo crítico

σ_y = esfuerzo de cedencia

E = módulo de Young

A = constante (toma en cuenta geometría y localización)

B = constante de proporcionalidad, entre el esfuerzo macroscópico (σ_f) y esfuerzo fibril (σ'_f)

σ_f^2 = esfuerzo fibril al rompimiento

a = longitud de la grieta

En general, la energía al rompimiento (W) de cualquier material puede ser determinada del área bajo la curva *esfuerzo* (σ) - *deformación* (ϵ), expresada por

$$W = \int_0^{\epsilon_f} \sigma \, d\epsilon \quad (10)$$

donde ϵ_f es la deformación al rompimiento. En el caso más simple, de un material completamente elástico la energía está dada por:

$$W = \frac{1}{2} \sigma_f \epsilon_f \quad (11)$$

donde σ_f es el esfuerzo al rompimiento. Sin embargo, ya que el módulo para un material completamente elástico es ($E = \sigma_f / \epsilon_f$), entonces W se convierte en :

$$W = \sigma_f^2 / 2E \quad (12)$$

Sustituyendo W en el desplazamiento de abertura crítico (δ_c), se tiene:

$$W = (\delta_c \sigma_y / 8 AB^2) (1/a)$$

Tanto δ_c como el esfuerzo de cedencia son constantes para un polímero dado, entonces la energía de rompimiento es:

$$W = \phi (1/a) \quad (13)$$

donde:

$$\phi = \delta_c \sigma_y / 8 AB^2$$

Es decir la energía es inversamente proporcional a la longitud de la grieta, o bien a la distancia entre partícula, conforme a la ecuación:

$$W = 2\phi (1/\lambda)$$

Se puede mostrar que la distancia entre partículas promedio distribuidas uniformemente en la matriz, está dada por:

$$\bar{\lambda} = 2/3 d (V_m / V_r) \quad (14)$$

donde :

d = diámetro de la partícula

V_r = volumen de las partículas de hule con diámetro d

V_m = volumen de la matriz

6.1.5 Mecanismos de fractura para distintas matrices poliméricas

La energía de impacto puede disiparse de acuerdo a dos mecanismos de fractura, ya sea por grietas o por cedencia [80,120]. En éste sentido, se clasifica a la matrices poliméricas en: *tipo I* (frágiles y con grietas) como el poliestireno y el poli(metil metacrilato), y *tipo II* (dúctil y con cedencia) como el nylon, el poli(etilentereftalato) o el policarbonato.

Las matrices poliméricas *tipo I* necesitan energías con valores bajos para la iniciación de las grietas, cuando se someten a la prueba de impacto. Debido a la presencia de grietas se requiere añadir partículas de hule para mejorar los valores de la resistencia al impacto ranurado y no-ranurado. Por otra parte, las matrices poliméricas *tipo II* necesitan energías con valores altos para la iniciación de las grietas. De aquí que, tengan alta resistencia al impacto no-ranurado, pero baja resistencia al impacto ranurado. Para mejorar los valores de la resistencia al impacto se añaden partículas de hule, cuando se incrementa la cedencia de la matriz [121].

En investigaciones con matrices poliméricas *tipo I*, se han encontrado resultados diversos sobre los efectos del tamaño de partícula en la resistencia al impacto. Por ejemplo, la resistencia al impacto se mejora cuando se incrementa el diámetro de las partículas (poliestireno [121, 122], resina epóxica [123]). Sin embargo, puede suceder lo contrario, es decir, la resistencia al impacto se mejora cuando disminuye el diámetro de las partículas (poliestireno [124], resina epóxica [125]).

En términos generales, la resistencia al impacto alcanzan valores máximos cuando se tienen partículas con diámetros entre: 2 y 5 μm (poliestireno [69, 126-128]); 0.1 y 1 μm (poli(estireno-acrilonitrilo) [125]) y de 0.3 μm (poli(metil metacrilato)).

Sin embargo, se reconoce que hay un diámetro de partícula crítico para que la resistencia al impacto en matrices poliméricas *tipo I* sea la máxima. Se menciona que para evitar la propagación de grietas deben existir partículas con diámetros pequeños. Las cuales proporcionan más sitios de terminación por unidad de volumen. En algunas matrices, el diámetro de partícula crítico es comparable al grosor de la grieta. Por ejemplo, en poliestireno [69,127,129], en poli(estireno-acrilonitrilo) [115,129] y en poli(metil metacrilato) [130].

En mezclas que utilizan matrices poliméricas *tipo II* la transición duro-frágil ocurre a un diámetro de partícula crítico. Se ha encontrado que el diámetro de partícula crítico se incrementa cuando se incrementa la fracción en volumen de hule. Además, la distancia entre partículas crítica (superficie-a-superficie), es independiente del diámetro de las partículas y de la fracción en volumen de hule.

6.1.6 Estudios previos que relacionan los parámetros involucrados en los modelos

En mezclas poliméricas diseñadas para soportar el impacto, como las que utilizan al poli(metil metacrilato) como matriz o bien la mezcla ABS. Las partículas de hule tienen diámetros de 1 μm . Las cuales son producidas por polimerización por emulsión, aunque otros métodos han logrado partículas con diámetros mayores a 7 μm [131].

Otro tipo de mezclas son las de poliestireno con partículas de hule. Las partículas consisten de una parte interna hecha de poli(n-butil acrilato), mientras que la capa exterior está hecha de poliestireno. Esto, con el fin de tener compatibilidad con la matriz y fortalecer el campo de esfuerzos [66]. Sin embargo, éste tipo de partículas, denominadas core-shell no son óptimas para la manufactura de polímeros de alto impacto. Ya que provocan un alto grado de entrecruzamiento entre la matriz y las partículas de hule [132].

Los resultados de las pruebas de impacto ranurado y no-ranurado, en mezclas con un mismo diámetro de partícula y con el mismo contenido en peso de hule (8%), han mostrado tener el mismo comportamiento. Los valores máximos de la resistencia al impacto se logran con partículas de diámetros entre 2 y 3 μm [66]. Para mezclas que utilizan al poli(metil metacrilato) como matriz, el diámetro de partícula crítico es cercano a 0.3 μm . Para diámetros menores a este valor existe muy poca resistencia al impacto y para diámetros mayores la resistencia disminuye [133]. En HIPS el límite de los valores de la resistencia al impacto se logra con una fracción en volumen de hule del 23% (alrededor de 6% en peso de hule).

Recientemente, el trabajo de Wu [65] sobre mezclas de nylon con hule, ha sido empleado como patrón para evaluar los efectos del tamaño de partícula en polímeros diseñados para soportar impacto. Se establece que conforme aumenta el diámetro de las partículas la resistencia al impacto disminuye, cuando la fracción en volumen de hule permanece constante. Algunas investigaciones han adaptado éste planteamiento, para describir el comportamiento en HIPS [121,134]. Con la salvedad de el trabajo es desarrollado para polímeros con cedencia de corte, y no para polímeros agrietados.

En el trabajo desarrollado por Cook [66], se establece que las partículas de hule con diámetros menores a 2 μm no son efectivas para el mejoramiento de la resistencia al impacto de la matriz de poliestireno. Sin embargo, en los trabajos de Wu y de Grocela-Nauman [121], se demuestra que las partículas de hule de diámetros muy pequeños son las más efectivas para polímeros con cedencia de corte.

Las ecuaciones propuestas por Goodier [117] predicen que el tamaño de partícula no es un factor determinante, para el fortalecimiento del esfuerzo en la interfase entre la matriz y las partículas de hule.

En mezclas de poliestireno y partículas de hule, se ha observado el inicio y la propagación de las grietas se presenta predominantemente en el ecuador de las partículas, donde los esfuerzos son mayores [118]. Cuando las partículas están muy separadas, el

agrietamiento de la matriz alrededor de las partículas, no se ve afectado por la otra partícula. Sin embargo, cuando las partículas están muy cercanas, el agrietamiento de la matriz se fortalece en las regiones entre las dos partículas. Esto se da cuando la razón entre la distancia entre partículas centro-a-centro y el diámetro de las partículas es de $L/d < 1.45$

En términos generales, se ha encontrado que el diámetro de partícula crítica es aproximadamente igual o más grande que el ancho de la grieta [115]. Para mezclas con poliestireno, el grosor máximo de la grieta es de 1 a 2 μm [80], mientras que para mezclas con poli(metil metacrilato), el grosor es mucho menor que 1 μm .

Donald y Kramer [70] demuestran que en HIPS las partículas de hule deben ser más grandes que 1 μm de diámetro para que exista nucleación. Esto ha sido explicado en términos de la razón entre el radio de la partícula y la longitud de la interfase partícula/matriz [117]. La grieta debe ser iniciada aproximadamente a 0.07 μm de la superficie de la partícula [135].

Si las partículas pequeñas pueden o no nuclear grietas es un punto de controversia. Okamoto [44] menciona que durante la fractura, cuando el poliestireno alcanza el esfuerzo nominal, se inicia la grieta alrededor de partículas con diámetros muy pequeños.

Por otro lado, se menciona que en una mezcla con partículas de diferente tamaño, se establece inicialmente una red de grietas alrededor de partículas con diámetros grandes. Después, cuando se ha incrementado el esfuerzo, las partículas más pequeñas continúan la propagación de las grietas

Donald and Kramer [136] mencionan que el mejoramiento en la resistencia al impacto puede depender de la morfología de las partículas. En las mezclas estudiadas, las partículas más pequeñas son más heterogéneas que las grandes. Motivo por el cual, se crean huecos en la matriz que dificultan la estabilidad de la grieta.

En investigaciones sobre pruebas de impacto no-ranurado en mezclas diseñadas para soportar el impacto, se han estudiado diversos parámetros como el esfuerzo aplicado y la deformación a la ruptura [66].

Durante la fractura, la longitud la grieta es función del esfuerzo aplicado [64]. En general, durante el impacto los campos de esfuerzos alrededor de las partículas se incrementan hasta que la morfología de la mezcla cambia. Si la mezcla no puede estabilizar las grietas formadas, entonces se generarán más grietas.

6.2 TEORIA DE ESCALAMIENTO

En la actualidad las comunidades científicas y tecnológicas reconocen la importancia del papel que juegan los polímeros en nuestra sociedad. Nuevos conceptos teóricos y técnicas experimentales han sido desarrolladas; lo cual ha permitido la predicción de muchos comportamientos macroscópicos. El poder de la “predicción” es y será de gran utilidad en futuros desarrollos tecnológicos en el área de polímeros.

Es tiempo de revisar y sintetizar el estado del arte de teorías modernas sobre polímeros, en tópicos como la mecánica estadística de cadenas semiflexibles, absorción polimérica, reacciones cinéticas, la teoría de campo de redes poliméricas, entre otras. A partir de las cuales generar conceptos fundamentales y aplicables a técnicas utilizadas comúnmente en la frontera de la ciencia.

6.2.1 Introducción

Existen diferentes puntos de vista sobre lo que la ciencia de los polímeros debe ser, tanto en el contexto científico como en el tecnológico. En términos generales existen tres grandes áreas de acción: la primera asocia a los polímeros con la ciencia de los materiales, la segunda señala la importancia que juegan los polímeros en la biología molecular de células vivas, y una tercera para la cual la palabra “polímeros” es el nombre genérico de una variedad de objetos de muy diferente naturaleza que muestran sólo la propiedad de ser cadenas fluctuantes.

La última concepción implica que la palabra “polímero” signifique literalmente algo como “muchas unidades”, término utilizado rutinariamente para diferentes objetos como líneas de flujo en superconductores, rayos de luz en medios de dispersión múltiples, así como en algunos defectos topológicos en cristales y cristales líquidos. “Cadenas”, las cuales son consideradas universalmente como los principales elementos de la arquitectura de la emergente “teoría del todo”. La imagen de una cadena fluctuando es algo que todos estos sistemas tienen en común y son de crucial importancia.

Existen muchos ejemplos en donde habría cabida para los conceptos fundamentales, pero lo que sí es claro es que todos estos “objetos” tienen algo o nada en común, cuando son considerados por ejemplo el tiempo, la distancia y las escalas de energía involucradas.

Las estructuras químicas de polímeros regulares, establecidas por H. Staudinger en 1925, no fueron los primeros objetos de atención para los físicos. Sin embargo, la ciencia de los polímeros en general y la teoría de polímeros en particular *está concentrada sobre el entendimiento de conceptos generales, puntos de vista físicos y métodos.*

Existen diversos textos sobre teoría de polímeros, que señalan algunos de los métodos, desde los primeros [1] basados en estándares de la física, que Paul Flory llevó con éxito, descifrando algunos conceptos moleculares. Siendo el cálculo de los *exponentes*

críticos su principal contribución, que décadas atrás habían sido trabajados por los inventores de los grupos de renormalización. Poco después se mejoró la teoría cuando los métodos basados en matrices de una dimensión fueron aplicados a polímeros [137-139]. Esto permitió entender la *interacción lineal* entre *monómeros vecinos a lo largo de la cadena*, incluyendo mecanismos de flexibilidad de cadena.

Los avances no se hicieron esperar, y la interacción entre monómeros cercanos uno a otro considerando su *volumen* fue llevada a cabo mediante modelos de perturbación [140], situación que cambió (a mediados de los 60's), cuando se encontró la analogía entre la estadística en polímeros y la formulación de Feynman de la mecánica cuántica. Es decir, tanto la función de partición en polímeros como las integrales de trayectoria de Feynman se ajustaron con la suma sobre todas las posibles formas curvilíneas espaciales.

Muy pronto, con los descubrimientos de P. G. De Gennes [141], se dio un nuevo giro a los métodos, atrayendo más el interés de los físicos teóricos. En los últimos 25 años, el arsenal de métodos en la teoría de polímeros ha madurado, existiendo una diversidad para muchos aspectos teóricos.

6.2.2. Conceptos de escalamiento en la física de polímeros

La física de cadenas largas flexibles, fue concebida por grandes científicos (Debye, Kuhn, Kramers, Flory, etc.) quienes construyeron las ideas básicas basadas en las propiedades estáticas (resumidas en el libro de Flory [1]) y en las propiedades dinámicas [142].

En los métodos teóricos, las funciones integrales, los diagramas de Feynman, y todas las técnicas de muchos-cuerpos fueron aplicadas a polímeros. Ciertos *métodos numéricos* permitieron el estudio de la estadística de polímeros basados sobre simples modelos de lattices, siendo extremadamente poderosos.

La escuela británica por ejemplo, utiliza las sumatorias de cadenas cortas, soportada por técnicas de extrapolación, que reproducen el comportamiento de cadenas largas. Otro acercamiento, con un amplio espectro de aplicaciones, fue el método de Monte Carlo, en el cual, una pequeña fracción de todas las posibles conformaciones en un problema dado es generada y ejemplificada [138]. Ambas técnicas, han permitido elucidar ciertas *leyes geométricas* y han mostrado la existencia de ciertos *exponentes característicos*.

La relación entre la estadística de polímeros y problemas de transición de fase fue descubierta [143]. Lo cual permitió beneficiar a la ciencia de los polímeros con un vasto conocimiento sobre fenómenos críticos, dando a conocer ciertas propiedades "universales" basadas en *leyes de escalamiento* y *exponentes característicos* en soluciones y mezclas poliméricas.

En términos generales, se estudia la relación entre las propiedades globales y las locales. En las *locales* se estudian las conformaciones y movimientos de un monómero dentro de una cadena, y su dependencia sobre las sustituciones químicas en los grupos

laterales. Mientras que en las propiedades *globales* existe dependencia de propiedades físicas observables sobre la longitud de la cadena, sobre la concentración y sobre pocos parámetros de interacción básicos.

Las *propiedades locales* son esenciales, sin embargo se requiere escoger un polímero óptimo para una aplicación práctica. Si por ejemplo se requiere mejorar la fabricación de hules, se necesita entender los movimientos locales de una cadena de hule, es decir como dependen de la temperatura, de la influencia de constricciones entre monómeros vecinos.

Los métodos experimentales para pruebas locales de una cadena polimérica no son muy diferentes de aquellos usados para moléculas pequeñas, por ejemplo mediciones por espectroscopia Raman o Infrarroja. En forma similar, los métodos teóricos están relacionados a aquellos que se usan para líquidos convencionales, por ejemplo dinámica molecular, Monte Carlo, etc.

Para las *propiedades globales* se tiene una concepción completamente diferente. Aquí se trata de omitir los detalles de la estructura de cadena tanto como sea posible y llegar a reglas simples y universales, que sean verdaderas para una amplia gama de cadenas moleculares.

Considérense los siguientes dos ejemplos:

- 1) Una solución diluida de espirales separadas en un buen solvente, en donde el radio de giro de una espiral R_G depende del grado de polimerización, N .

Se conoce por la teoría de Flory que:

$$R_G = (\text{constante}) \alpha N^\nu \quad \text{en donde } \nu \text{ es muy cercana a } 3/5$$

Lo que es universal en ésta ley es que el *exponente* ν es el mismo para cada una de las espirales, en soluciones en tres-dimensiones. Pero lo que no es universal es el *prefactor*, el cual depende sobre las estructuras de los monómeros y sobre el solvente que se escoja.

Si se desea comprender las propiedades de espirales poliméricas en buenos solventes, el primer paso consistiría en explicar la existencia y el valor del exponente ν . El segundo paso sería encontrar la constante que multiplica a α , ambos cálculos involucran estudios minuciosos de propiedades locales.

La ecuación $R_G = (\text{constante}) \alpha N^\nu$, es pues un buen ejemplo de una ley de escalamiento.

Se menciona que: si se dobla la longitud de la cadena, entonces el tamaño se incrementa por un factor de 2^ν . He aquí, en donde los científicos teóricos utilizan la ley de escalamiento, para calcular el valor exacto de R_G para una cadena dada y utilizando un solvente extremadamente difícil.

Se pretende medir R_G para diferentes valores de N y comparar con los datos experimentales.

Una ley tal que $R(N)$ pueda ser sólo válida para N grande, con cadenas flexibles y para buenos solventes, es decir una ley que siempre está definida sólo en un cierto límite, que pueda ser especificado.

2) En el caso de soluciones diluidas, y de acuerdo al siguiente esquema:

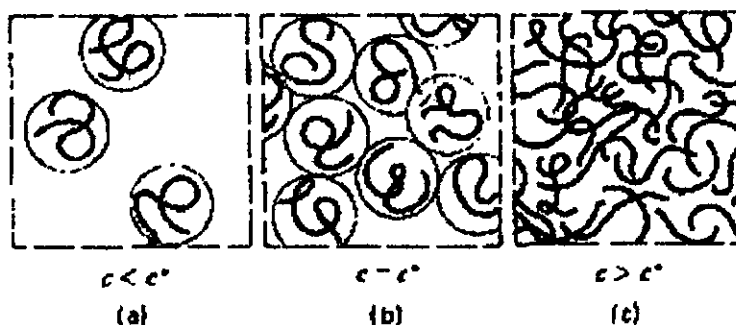


Fig. 6-4 Conformación de cadenas en regiones de concentración: (a) diluida, (b) transición, y (c) semi-diluida.

Se presentan diferentes resultados: por ejemplo las espirales no traslapadas diluidas en un buen solvente están hinchadas, con un tamaño proporcional a $x^{0.60}$, por otra parte, en soluciones muy concentradas las cadenas son esencialmente ideales, con un tamaño proporcional a $x^{0.50}$, con la ventaja de ser interpenetrables.

Es evidente que algo sucede entre ambos casos, los resultados teóricos son calculados partir de la teoría de escalamiento de *De Gennes* y los experimentales mediante dispersión de neutrones.

Las dos regiones de concentración descritas, son separadas por una región de transición a una concentración $c=c^*$, en donde las espirales comienzan a traslaparse. Las propiedades de escalamiento de c^* son importantes. Se compara a una concentración de segmento local dentro de una sencilla espiral, siendo entonces:

$$c^* \cong x / (r^2)^{3/2} \sim x^{-0.80}$$

En términos de la fracción en volumen: $v_2^* \sim x^{-0.80}$.

Cuando c es pequeño comparado con c^* (la región de solución diluida), Flory mostró que la ecuación toma la forma:

$$\pi / kT \cong c/x + (\text{constante}) (c/x)^2 (r^2)^{3/2} + \dots$$

de donde por medio de *escalamiento* $A_2 \sim x^{-0.20}$, que está muy de acuerdo con el experimento.

En la región de transición, donde v_2 está en la región entre v_2^* y 1, la aplicación de conceptos de escalamiento a presión osmótica permite obtener:

$$\pi / kT \sim v_2^{2.25}$$

en contraste con la predicción de Flory-Huggins de $\pi / kT \sim v_2^2$

Estos dos ejemplos permiten corroborar la importancia que podría tener la adecuada aplicación del *escalamiento* a las situaciones físicas presentes, por ejemplo en las mezclas poliméricas presentadas en el presente trabajo.

CONCLUSIONES

Después de analizar los resultados obtenidos, es posible observar toda una diversidad de contribuciones relevantes. Cada una de éstas, es descrita de acuerdo a los objetivos primordiales planteados por el comité tutorial: a) en el aspecto tecnológico, la elaboración y caracterización de mezclas de poliestireno+SBR diseñadas para soportar alto impacto y, b) en el aspecto científico, el estudio de la microestructura de las mezclas cuando son sometidas a radiación gamma. Este análisis permitió sentar las bases para la explicación de los efectos de la radiación sobre éste tipo de mezclas poliméricas.

A continuación, se describen las conclusiones que proporcionan una visión general del trabajo de investigación. En primera instancia, es posible señalar que:

1. La influencia del contenido de hule SBR en las propiedades mecánicas y reológicas es clara y relevante, permitiendo proponer: 1) las más adecuadas proporciones de estireno y butadieno para los hules, así como 2) la mejor estructura química, para manufacturar polímeros de alto impacto.

En general, el incremento del contenido de hule SBR en las mezclas produce los siguientes efectos:

1. Disminución en los valores de esfuerzo, cuando las mezclas se someten a tensión.
2. La deformación aumenta.
3. En el comportamiento en flexión, disminuye la máxima fuerza y el máximo esfuerzo al punto de cedencia.
4. El módulo elástico disminuye en todas las mezclas.
5. El índice de flujo en fundido disminuye.
6. La resistencia al impacto Izod se incrementa.
7. La morfología es menos homogénea (aumento del número de hoyos y partículas casi-esféricas).

El mejoramiento en las propiedades mecánicas de tensión y el máximo esfuerzo en flexión se dan cuando: existe una razón en contenido de poliestireno/SBR de 95/5 y se utiliza la matriz de poliestireno-2. Siendo el contenido de estireno en los hules de 40% con estructura lineal ó 43% con estructura multibloque. Estas características hacen que las mezclas tengan una morfología homogénea con algunas partículas dispersas y sin la presencia de hoyos ó partículas alargadas.

La mayor deformación se obtiene cuando se utilizan hules con una razón de contenido de estireno/butadieno de 43/57 o 30/70, de estructura multibloque o estrella respectivamente. Independientemente de la clase de matriz poliestireno utilizada. La morfología de estas mezclas mostró menos homogeneidad. Más específicamente, la estructura estrella mostró polidispersidad de partículas de hule irregulares y la estructura multibloque partículas alargadas.

La mezcla con el mejor módulo elástico, fue la que utilizó el hule con el menor contenido de estireno (25%) y estructura lineal, a la matriz poliestireno-1 y una razón de poliestireno/SRB

de 90/10. Las propiedades elásticas son debidas a la presencia de la polidispersidad de pequeñas partículas de hule y estructura lineal.

El valor más alto de resistencia al impacto Izod, fue logrado al utilizar hules con una razón en contenido de estireno/butadieno de 30/70, estructura lineal, microestructura con 53% de configuración trans-, 38% de configuración cis- y 9% de configuración vinilo, así como un peso molecular de $M_n = 207\ 000$. Cuando se utiliza la matriz Poliestireno-2, con una razón de Poliestireno/SBR de 87/13.

2. Respecto a la morfología de éstas mezclas, se cuenta con partículas de hule segregadas con tamaños entre 0.38 y 1.15 μm de diámetro. Un diámetro promedio de partícula de 0.66 μm , una distancia promedio entre partículas de 12.92 μm , además de partículas semi-esféricas y esféricas, sin la presencia de hoyos. En general las partículas de hule actúan como agentes de reforzamiento in-situ.

Se puede observar que en el caso de mezclas con hule lineal, el número de partículas disminuye conforme disminuye el contenido de butadieno. Para el caso de mezclas con hule estrella, el número de partículas aumenta cuando disminuye el contenido de butadieno. En el caso de mezclas con hule mutibloque los valores son mayores a los de hule lineal y a los de hule estrella con 70% de butadieno.

3. De acuerdo a los resultados del índice de flujo en fundido, las mezclas con los valores de impacto más altos son fáciles de procesar. Más aún, es posible obtener en promedio, hasta un 1098.6 % de mejoramiento en la resistencia al impacto, respecto a la matriz poliestireno PS.

4. Mediante espectroscopía FT-Infrarroja y Raman es posible detectar la contribución del poliestireno y los hules SBR en las mezclas.

La evaluación completa del contenido de SBR, se logra gracias a que varias bandas que no son detectadas en alguna técnica lo son en la otra. El efecto del porcentaje de las configuraciones *trans-*, *cis-* y *vinilo* en las mezclas, se encuentra en la región 1667-1640 cm^{-1} . Mejor aún, las bandas permanentes a 960, 748 y 900 cm^{-1} para las configuraciones *trans-1,4-*, *cis-1,4-* y *vinilo*, respectivamente, dan una adecuada evidencia de la contribución de la fase hule.

5. Es posible determinar la presencia de importantes bandas FT-Infrarrojas a: 2914 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, 1442 cm^{-1} $\nu(\text{C-C})$ (aromático), 748 cm^{-1} $\gamma(\text{CH}_2)$, y 689 cm^{-1} $\gamma_{\text{w}}(\text{CH})$. Así como bandas Raman a: 3050 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$ (aromático), 1597 cm^{-1} $\nu(\text{C=C})$ y 997 cm^{-1} (anillo "breathing"), como indicadores de mezclas de alto impacto.

Después de irradiar las mezclas, es posible señalar que:

6. *En términos generales, los valores de la resistencia al impacto aumentan conforme aumenta la dosis de radiación. Los mayores valores se alcanzan para las mezclas con hule SBR-4 (lineal con 70% de butadieno), logrando hasta un 21.2% de aumento respecto a la mezcla no-irradiada, cuando se irradia con una dosis de 150 kGy.*

Los valores máximos de impacto de todas las mezclas irradiadas se encuentran en el intervalo que va de 121.93 a 234.49 J/m, encontrándose dentro de los mayores valores reportados en la literatura: 213.48 J/m.

Respecto a la morfología, se encuentra que para el caso de las mezclas con hule estrella (SBR-1 y SBR-2), existe un mayor número de partículas para el hule SBR-2. El cual tiene menor porcentaje de butadieno (60%) que el hule SBR-1 (70%). Para los hules lineales conforme aumenta el contenido de butadieno, aumenta el número de partículas. Finalmente las partículas de hule SBR-6 (57% de butadieno) son mayores en número a las de hule lineal SBR-5 (60% de butadieno) e iguales a las de hule estrella SBR-2 (60% de butadieno).

7. En lo que respecta a la distancia entre partículas, se observó que para los hules estrella, la distancia entre partículas aumenta conforme aumenta el contenido de hule. Relacionando el número de partículas y la distancia entre partículas, se observa que si el número de partículas aumenta la distancia entre partículas disminuye.

En relación a los hules tipo lineal, la situación cambia, ya que si el número de partículas aumenta, la distancia entre partículas aumenta. Pero a diferencia de los hule tipo estrella, el contenido de butadieno aumenta. Lo cual suena razonable en el contexto de los efectos provocados por la radiación.

Finalmente para los hules tipo multibloque SBR-6 (57% de butadieno), la distancia entre partículas es menor que el hule estrella SBR-2 (60% de butadieno), pero mayor al hule lineal SBR-5 (60% de butadieno).

8. Respecto a la distribución de partículas, para hules estrella cuando la dosis de radiación aumenta, el tamaño de partícula disminuye y el número de partículas aumenta, siendo éste mayor para las mezclas con hule SBR-1.

Para hules lineal, conforme aumenta la dosis el número de partículas aumenta. Además se establece que a mayor dosis se reduce el diámetro promedio de las partículas.

9. Conforme a los diámetros, el mayor número de partículas a diferentes dosis de radiación, para las mezclas con SBR-3 ó SBR-4, se encuentra localizado en el intervalo de 0.38 a 1.15 μm . Para la mezcla con SBR-5 el intervalo es de 0.38 a 0.76 μm . *Con lo cual puede argumentarse que existe una tendencia de la radiación a formar partículas de estos diámetros.*

10. Mediante espectroscopía fue posible encontrar que a dosis pequeñas (10 kGy), la contribución del hule es estable. Sin embargo, cuando se incrementa la dosis las configuraciones *trans-1,4-* y *cis-1,4-* van desapareciendo y sólo la contribución *vinilo* es apreciada (100 kGy). Es decir, a pesar de las elevadas dosis la fase hule se mantiene.

11. Por otra parte, se pueden observar cambios en la estabilidad térmica por las técnicas de TGA y DSC. A elevada dosis de radiación, la temperatura de fundido disminuye, pero la temperatura de estabilidad se mejora. En términos generales, la adecuada adhesión de la fase hule se

mantiene a pesar de la radiación, lo cual puede ser comprobado mediante las micrografías obtenidas por SEM.

12. De acuerdo a los fundamentos de la teoría de escalamiento fue posible encontrar la siguiente relación:

$$\text{Número de partículas} = [\exp -(x^{\alpha_1})] * [(\cos (A_1 x^{\alpha_1})) + A_2]$$

En donde: $\alpha_1 - \alpha$ (diámetro de las partículas)
 $A_1 = A$ (dosis de radiación)
 $A_2 -$ máximo número de partículas

REFERENCIAS

1. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, (1953)
2. S. S. Katti and J. M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.* **22** (1982) 1001
3. Z. Tadmor, *J. Appl. Polym. Sci.* **18** (1974) 1753
4. V. M. Castaño, E. Oliva, A. del-Real, P. Mexia, S. Viquez, E. Rivera and E. Martínez, *Polymer Bulletin* **32** (1994) 693
5. S. Y. Hobbs and C. F. Pratt, *J. Appl. Polym. Sci.* **19** (1975) 1701
6. E. L. Thomas and Y. Talmon, *Polymer* **19** (1978) 225
7. J. A. Radosta, *Plastic Eng.* **33** (9) (1977) 28
8. J. Bowman, *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 1151
9. V. Tan and M. R. Kamal, *J. Appl. Polym. Sci.* **22** (1978) 2341
10. M. R. Kantz, *Int. J. Polym. Mater.* **3** (1974) 245
11. M. R. Kantz, H. D. Newman and F. H. Stigale, *J. Appl. Polym. Sci.* **16** (1972) 1249
12. E. S. Clark, *SPEJ* **23** (1967) 46
13. E. S. Clark and C. A. Garber, *Int. J. Polym. Mater.* **1** (1971) 31
14. E. S. Clark, *Appl. Polym. Symp.* **24** (1974) 45
15. D. E. Scherpereel, *Plast. Eng.* **32** (1976) 46
16. B. P. Straughan and S. Walker, *Spectroscopy*, Vol. 2, John Wiley and Sons Inc., New York, (1976)
17. L. D'Esposito and J.L. Koenig, "Applications of Fourier Transform IR to Synthetic Polymers and Biological Macromolecules", Chapter 2 in J.R. Ferraro and L.J. Basile, eds., *Fourier Transform IR Spectroscopy; Applications to Chemical Systems*, Vol. 1, Academic Press, New York, (1978)
18. L. H. Lee, *Characterization of Metal and Polymer Surfaces*, Vol. 2, Academic Press, New York, (1977)
19. H. W. Siesler and K. Holland-Moritz, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, Ed. Marcel Dekker, New York, (1980)
20. G. Turrell, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press Inc., London, (1972)
21. P. J. Hendra, "Laser-Raman Spectra of Polymers", *Adv. Polym. Sci.* **6** (1969) 151
22. J. L. Koenig, "Raman Scattering of Synthetic Polymers-A Review", *Appl. Spec. Rev.* **4** (1971) 233
23. R. Zbinden, *Infrared Spectroscopy of High Polymers*, Academic Press, New York, (1964)
24. P. C. Painter and J. L. Koenig, *Bull. Am. Phys. Soc.* **21** (1976) 301
25. W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, Wiley-Interscience, New York, (1974)
26. G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, J. Wiley, New York, (1979)
27. R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, *Materials Science and Technology 12*, VCH Publishers, Cambridge, (1993)
28. L. Marton, *Methods of Experimental Physics, Volume 16 (Polymers), B Crystal Structure and Morphology*, Academic Press, New York, (1980)
29. P. E. Gibson, M. A. Vallance and S. L. Cooper, *Der. Block Copolym.* **1** (1982) 217
30. E. Turi, Ed., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York, (1981)
31. G. Groeninckx and H. Reynaers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.* **18** (1980) 1325
32. A. Ghijels, N. Groesbeck and C. W. Yip, *Polymer* **23** (1982) 1913
33. Z. Hashin, *J. Appl. Mech.* **50** (1983) 481
34. R. J. Cereso, *Block and graft copolymers*, Butterworth, London, (1962)
35. M. J. Rivera-Gastelum, M. Sc. Thesis (Chemical Engineering), Universidad de Guadalajara, México (1992)
36. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, (1961)
37. C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, edition III, (1981)
38. D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley and J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Inc., San Diego, (1991)
39. S. W. Cornell and J. L. Koenig, *Macromolecules* **2** (1969) 540

40. B. D. Lauterwasser and E. J. Kramer, *Phil. Mag. A* **39** (1979) 469
41. J. L. Koenig and L. D'Esposito, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* (1977)
42. E. L. Ibarra-Montaño, *Tesis Profesional UNAM*, (1995)
43. K. Rempp and P. Lutz, *Makromol. Chem. : Makromol. Symp.* **67** (1993)
44. R. Young and L. Flettes, *Macromolecules* **11** (1978)
45. N. Hadjichristidis, A. Gryot and L. Fletters, *Macromolecules* **11** (1978)
46. T. Chung, M. Raate, E. Berluche and D. Schultz, *Macromol.* **21** (1988)
47. D. Schultz, J. Sanda and B. Willboughby, *Anionic Polymerization Kinetics, mechanisms and synthesis*, American Chemical Society, (1987)
48. R. Quirk, T. T. Takizawa, G. Lizarraga and L. Xzhu, *J. Appl. Polym. Sci.* **50** (1992)
49. M. Xanthos, *Reactive extrusion*, Hanser publishers
50. A. F. Johnson and D. J. Worsfold, *Makromol. Chem.* **85** (1965) 273
51. R. N. Young, R. P. Quirk and L. J. Fetters, *Advances in Polymer Science* **56** (1984) 1
52. M. J. Rivera-Gastelum, O. Robles-Vazquez, J. E. Puig, M. J. García Garduño, V. M. Castaño and V. M. Monroy, *Mater. Letters* **17** (1993) 84
53. T. A. Antowiak, A. E. Oberster, A. F. Halasa and D. P. Tate, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **10** (1972) 1319
54. K. Sardelist, H. J. Michels and G. Allen, *Polymer* **25** (1984) 1011
55. A. F. Halasa, D. F. Lohr and J. E. Hall, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **19** (1981) 1357
56. S. L. Aggarwal, *Polymer* **17** (1976) 938
57. R. Quirk and L. Zhu, *Makromol. Chem.* **190** (1989) 487
58. H. L. Heisen, R. C. Farrar and K. Udipi, *Chemtec* **11** (1981) 626
59. L. H. Cross, R. B. Richards and H.A. Willis, *Disc. Faraday Soc.* **9** (1950) 235
60. D. R. Paul and S. Newman, *Polymer Blends, Vol. I and II*, Academic Press, New York, (1978)
61. R. J. Young, *Strength and toughness in comprehensive polymer science, Vol.2*, Pergamon Press, New York, (1989)
62. C. B. Bucknall, *Rubber-modified plastics in Comprehensive polymer science, Vol. 2*, Pergamon Press, New York, (1989)
63. C. B. Bucknall and R. R. Smith, *Polymer* **6** (1965) 437
64. C. B. Bucknall and D. Clayton, *J. Mater. Sci.* **7** (1972) 202
65. S. Wu, *Polymer* **26** (1985) 1855
66. D. G. Cook, A. Rudin and A. Plumtree, *J. Appl. Poly. Sci.* **48** (1993) 75
67. Y. Okamoto, H. Miyagi, M. Kago and K. Takahashi, *Macromolecules* **24** (1991) 5639
68. S. G. Turley and H. Keshkula, *Polymer* **21** (1980) 466
69. R. P. Kambour, *J. Polym. Sci. Rev.* **7** (1973) 112
70. A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Appl. Polym. Sci.* **27** (1982) 3729
71. C. B. Bucknall, *Polymer blends, Vol. 2*, (Ed. D. R. Paul and S. Newman), New York, (1978), p. 99
72. H. Keskkula, *Adv. In Chem. Series* **222** (1989) 289
73. I. Park, H. Keskkula and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.* **45** (1992) 1313
74. J. D. Moore, *Polymer* **12** (1971) 478
75. R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, second edition, Chapman and Hall, London, (1991)
76. P. Bucknall and Yoshi, *Brit. Polym. J.* **10** (1978) 53
77. H. Keskkula, M. Schwarz and D. R. Paul, *Polymer* **27** (1986) p. 211
78. J. Murray and D. Hull, *Polymer* **10** (1969) p. 451
79. E. J. Kramer and L. L. Berger, *Adv. Pol. Sci.* **91/92** (1990) 1
80. C. B. Bucknall, *Toughened Plastic*, Applied Sciences Publishers, London, (1977)
81. J. Bicerano, *Prediction of polymer properties*, Marcel Dekker (1993)

82. T. A. Grocela and E. B. Nauman, *Polymer* **34** (1993) 2315
83. S. Shaw and R.P. Singh, *J. Appl. Polym. Sci.* **40** (1990)
84. S. Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.* **26** (1) (1986) 74
85. Y. Okamoto, H. Miyagi and S. Mitsui, *Macromolecules* **26** (1993) 6547
86. D. Dompas and Groeninckx, *Polymer* **35** (1994) 4743
87. C. B. Bucknall, A. Karpodinis and X.C. Zhang, *J. Mat. Sci.* **29** (1994) 3377
88. P. Bucknall and Ward, *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 2064
89. V. M. Castaño, R. Velázquez, R. Rodriguez and V. M. Monroy, *Mater. Letters* **12** (1991) 199
90. R. Rodriguez, V. M. Monroy and V. M. Castaño, *Mater. Letters* **12** (1992) 448

91. G. Martínez-Barrera, J. M. Rojas, R. Herrera and V. M. Castaño, *Intern. J. Polymeric Mater.* **38** (1997) 7
92. L. C. Sawyer and D. T. Grubb, *Polymer Microscopy*, Chapman and Hall, London, (1987)
93. A. C. Roulin-Moloney, *Fractography and Failure Mechanism of Polymer and Composites*, Elsevier, New York (1989)
94. Z. Grubisic, P. Rempp and H. Benoit, *J. Polym. Sci.* **5** (1967) 753
95. E. R. Santee, R. Chang and M. Morton, *Polymer Letters Ed.* **11** (1973) 449
96. M. Olivares, H. López-Valdivia, G. Vázquez-Polo, H. Carrasco, A. Alvarez-Castillo, E. Oliva and V. M. Castaño, *Polymer Bulletin* **36** (1996) 629
97. G. Ungar, *J. Mat. Sci.* **16** (1981) 2635
98. M. Dole, Ed., *The Radiation Chemistry of Macromolecules, Vol 1-2*, Academic Press, New York, (1973)
99. R. O. Bolt and J. G. Carroll, Eds, *Radiation Effects on Organic Materials*, Academic Press, New York, (1963)
100. R. H. Patridge, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 2484, 2491, 2501

101. Y. Zhao, Y. Luo and B. Jiang, *J. Appl. Polymer Sci.* **50** (1993) 1797
102. R. Salovey and E. Falconer, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 3203
103. M. Budzoi and M. Dole, *J. Phys. Chem.* **75** (1971) 1671
104. G. Patel, *J. Polymer Sci. Polymer Phys.* **13** (1975) 339
105. L. Mandelkern, *The Radiation Chemistry of Macromolecules, Vol. 1*, ed. by M. Dole, Academic Press, New York, (1972), Chapter 13.
106. A. Charlesby and S. H. Pinner, *Proc. R. Soc. A* **244** (1959) 367
107. L. A. Wall and D.W. Brown, *The Journal of Physical Chemistry* **61** (2) (1957) 129
108. E. H. Andrews, *Proc. R. Soc. A* **270** (1962) 232
109. C. G. Cannon and P. H. Harris, *J. Macromol. Sci. Phys. B* **3** (1969) 357
110. J. Dlugosz, D. T. Grubb, A. Keller and M. B. Rhodes, *J. Mater. Sci.* **7** (1972) 142

111. M. S. Isaacson, *Ultramicroscopy* **4** (1979) 193
112. R. F. Egerton, *Ultramicroscopy* **5** (1980) 521
113. R. F. Egerton, *J. Microsc.* **126** (1982) 96
114. G. Hughes, *Radiation Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, (1973)
115. C. G. Bragaw, *Adv. Chem. Ser.* **99** (1971) 86
116. R. E. Lavengood, L. Nicolais and M. Narkis, *J. Appl. Poly. Sci.* **17** (1973) 1173
117. J. N. Goodier, *J. Appl. Mech.* **55** (1933) 39
118. M. Matsuo, T. T. Wang and T. K. Kwei, *J. Polym. Sci. A-2* **10** (1972) 1085
119. D. Hull, *J. Mater. Sci.* **5** (1970) 357
120. S. Wu, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.* **21** (1983) 699

121. T. A. Grocela and E. B. Nauman, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **63** (1990) 488
122. J. Silberberg and C. D. Han, *J. Polym. Sci.* **22** (1978) 599
123. J. N. Sultan and F. McGarry, *J. Polym. Eng. Sci.* **13** (1973) 29
124. E. H. Merz, G. C. Claver and M. Baer, *J. Polym. Sci.* **22** (1956) 325

125. S. Kunz-Douglas, P. W. R. Beaumont and M. F. Ashby, *J. Mater. Sci.* **15** (1980) 1109
126. S. L. Rosen, *Polym. Eng. Sci.* **7** (1967) 115 ; *J. Elastoplast* **2** (1976) 195
127. R. F. Boyer and H. Keskkula, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 13* (Ed. N. Bikales), Interscience, New York, (1970), pp. 375-394
128. D. J. Angier and E. M. Fettes, *Rubber Chem. Technol.* **38** (1965) 1164
129. R. P. Kambour, *J. Polym. Sci. A-2* **4** (1966) 17
130. G. W. Weldman and W. J. Doll, *Colloid Polym. Sci.* **254** (1976) 205

131. D. G. Cook, A. Rudin and A. Plumtree, *J. Appl. Polym. Sci.* **46** (1992) 1387
132. S. L. Rosen, *J. Elastoplast.* **2** (1970) 195
133. C. Wrotecki, P. Heim and P. Gaillard, *Poly. Sci. Eng.* **31** (4) (1991) 213
134. I. Narisawa, T. Kuriyama and K. Ojima, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **41** (1991) 87
135. A. M. Donald and E. J. Kramer, *Philos. Mag.* **434** (1981) 857
136. A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 2351
137. M. V. Volkenstein, *Configurational Statistics of Macromolecules*, Interscience, NY, 1963
138. T. M. Birshtein, O. B. Ptitsyn, *Conformations of Macromolecules*, Interscience, NY 1966
139. P. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, NY 1969
140. H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper and Row, NY, 1971

141. P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 1979
142. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* **16** (1974)
143. P.G. de Gennes, *Phys. Lett.* **38 A**, 339 (1972)
P.G. de Gennes, *Riv. Nuovo Cimento* **7**, 363 (1977)

A N E X O S

The Influence of Chemical Topology on Morphology, Elastic and Rheological Properties of Rubber-Reinforced Polymer Blends

G. MARTINEZ^a, J. M. ROJAS^b, R. HERRERA^b
and M. CASTAÑO^{a,*}

^a*Instituto De Fisica, U.N.A.M. Apartado postal 1-1010, Queretaro, Qro. 76001, México;* ^b*Centro De Investigacion Y Desarrollo, Industrias Negromex, S.A. de C.V., Av. de los Sauces 3-A, Parque Industrial Lerma, Lerma, Edo. de México, México 52000*

(Received 15 December 1996)

Blends of random polystyrene-SBR were prepared first in a co-rotating twin screw extruder and then injected for being used as impact modifiers. Several experiments were realized, changing the chemical composition of SBR. The blends were made with 5% of SBR in a rigid matrix of polystyrene and the SBRs had different compositions. The samples were characterized by different techniques and compared to a sample with 0% SBR content. The tests performed were: a) mechanical: tensile strength, flexion and Izod impact; b) rheological: melt index flow and melt index razor-sharp at 205 °C and c) morphology: studied by scanning electron microscopy (SEM). The results show that the morphology of surfaces and the mechanical and rheological properties of these blends depend on the relation Styrene/Butadiene and on the structure of the SBRs.

Keywords: Polystyrene-styrene-butadiene rubber; blends; impact modifier; morphology

INTRODUCTION

In recent years, applied and pure scientists have dedicated increasing effort to the study of polymer blends, particularly rubber-reinforced

*Corresponding author, e-mail: meneses@servidor.unam.mx.

polymers such as rubber-styrene, to the extent that it has become one of the most active areas of research and development in polymer science and technology, with a wide range of industrial applications such as automotive bumpers and helmets [1]. These materials combine more than one desired property not found in single polymer system. Moreover, the materials that form the composites are specifically chosen in order to achieve a set of properties that are required for specific purposes.

Natural and synthetic elastomers are of special interest as modifiers for many engineering plastics, particularly SBR (styrene-butadiene rubber) [2]. In fact, one of the most important artificially produced composites is the so-called high-impact polystyrene (HIPS), where the impact properties depend on parameters like : the content and particle size distribution of the rubbery phase, the morphology of the rubber particles, the chemical structure of rubber phase, the phase volume fractions and the adhesion between the two phases. Therefore, it is extremely relevant to find out the morphology and particles size distribution of rubber phase, if a full understanding of the properties of these materials is to be achieved.

The discrete rubber phases in HIPS are formed with particles of very complicated structures, generally solid particles with a size in the range from 0.5 to 10 μm . The essential features of this type of composites is the improvement on fracture strength especially, because the matrix polymer is brittle, even when there is a limited reduction in their stiffness, yield stress and creep resistance.

Conventional scanning electron microscopy (SEM) shows a homogeneous morphology of the rubber particles. However, to obtain a quantitative picture, more sophisticated tools such as digital image processing [3] and the measurement of NMR (nuclear magnetic resonance) and ultrasonic degradation have been employed. These alternative techniques provide valuable data on particles morphology: particle size distribution and percentage of rubber [4]. Also, it has been found that the molecular weight of the rubber embedded affect the rheological properties such as melt index flow (MIF) [5].

In the present work, polystyrene-SBR blends with different chemical structure, i.e. different topologies, from linear to star-shaped, of the SBR phase were synthesized by non-reactive extrusion and injection. The mechanical testing of the resulting materials was carried out by using a Zwick dynamometer in the case of tension and flexion; for Izod

groove impact test an Impactometer was used. Melt Index Flow was evaluated in a rheometer and the razor-sharp viscosity in a Zwick dynamometer. All test were realized according to ASTM standards. Finally, the morphology was analyzed by SEM.

EXPERIMENTAL

a) Blend Preparation

Six blends of polystyrene 95% with 5% of SBR (Hules INSA) with different chemical composition and structures, identified by the numbers 1 through 6, and also a blend of 0% content of rubber, were studied. The SBR characteristics are described in Table I.

Each blend was first prepared in a Haake-Büchler co-rotating twin screw extruder model 600. The conditions of extruder were 75 rpm and the following temperature sections : zone 1 : solids transport (190 °C), zone 2 : melt (200 °C), zone 3 : pumping (200 °C) and zone 4 : Die (200 °C). Afterwards the blends were injected in a Negri-Bossi injector model NB-90 with the following specifications : injection pressure : 140 PSI, plane profile of temperature : 200 °C, charge speed of material : 150 rpm, injection speed : arbitrary scale B-O, cycle time : 70 seconds.

The additives employed for all blends were : BHT and IRGANOX to prevent oxidation and loxamide and magnesium stearate as lubricants.

b) Mechanical and Rheological Testing

The tensile strength and flexion tests were performed in a Zwick dynamometer according to the ASTM procedures D638 and D790, respectively.

TABLE I Compositions of SBRs

SBR	Styrene	Butadiene	Chemical Structure
1	30	70	Linear
2	30	70	Star
3	43	57	Multiblock
4	40	60	Linear
5	30	70	Linear
6	25	75	Linear

Izod groove impact was evaluated in a Impactometer Tinius-Olsen model 66, according to ASTM procedure D256; Melt Index Flow (MIF) in a rheometer Tinius-Olsen at 200 C and 5.0 kg according to ASTM procedure D1238 and razor-sharp viscosity at 205 C and speed of 0.1 in/min was studied in a Zwick dynamometer.

c) Morphology Characterization

The resulting materials were prepared by ultramicrotomy in a microtome model MT 600-XL (RMC) which produces very thin and uniform cuts with diamond knives. The pyramid-shaped cuts were vacuum-coated with carbon to diminish charging effects [6] and the surfaces were observed by scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL-JSM-5200 machine, in secondary electrons' mode at 25 KeV.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the mechanical testing are summarized in Tables I through IV. As known, tensile test provide the stress that each sample can endure when the material is subjected to an external force. In Table II the stress at : initial deformation (F-S), yield (F-B) and rupture (F-R) is shown. For each stress, the corresponding elongations recorded were : initial deformation (L-S), yield (L-B) and rupture (L-R). Finally, the elastic modulus in tension (E-modulus-T) for all blends, were obtained.

In Table III, the flexion tests of samples prepared are summarized. The maximum force at yield point (F-B) allowed to obtain the maxi-

TABLE II Tensile properties of blends

Exp	F-S (KPSI)	F-B (KPSI)	F-R (KPSI)	L-S (%)	L-B (%)	L-R (%)	E-Modu. (KPSI)
0	3.835	3.969	3.954	1.452	41.941	42.158	340.842
1	3.416	3.608	3.596	1.391	50.349	50.694	309.862
2	3.544	3.712	3.690	1.449	46.447	47.004	344.044
3	3.689	3.828	3.794	1.470	43.631	43.690	348.52
4	3.610	3.735	3.706	1.465	44.566	42.436	343.533
5	3.558	3.665	3.632	1.454	49.145	49.805	340.066
6	3.726	3.796	3.730	1.608	41.265	41.739	289.155

TABLE III Flexural properties of blends

Exp	F-bB (KPSI)	F-B (Lb _f)	L-bB (%)	L-bR (%)	f-B (in.)	f-R (in.)	E-Modu. (KPSI)
0	9.064	21.970	5.338	9.013	0.299	0.501	331.094
1	8.159	19.817	5.728	9.017	0.318	0.501	300.265
2	8.143	19.777	5.932	9.012	0.329	0.501	299.897
3	8.427	20.428	5.654	9.014	0.314	0.501	302.962
4	8.204	19.830	5.366	9.011	0.301	0.501	299.098
5	7.861	19.055	4.273	9.011	0.237	0.501	299.561
6	8.058	20.415	4.874	9.162		0.501	273.623

mum stress at yield (F-bB). Values for elongation at yield (L-bB) and rupture (L-bR) are given. The elastic modulus in flexion (E-modulus-F) is obtained.

The path to rupture (f-R) for this sort of materials overcomes the capacity of the instrument. So, it was necessary to fix it at 0.500 inch. The values obtained at this point are taken as the rupture point of the material.

In Table IV, the energy that the material can endure until fracture is calculated by Izod groove impact. The data are expressed in Lb_f-ft/in.

The Melt Index Flow (MIF) data are shown in Table V. The MIF gives information on the molecular weight of the molecule of the investigated polymer. To carry out this test the conditions of analysis such as temperature and weight, must be established choosing similar conditions as the injection or extrusion industrially used for preparing these materials. Finally Table VI contains data over Razor-sharp viscosity. Both tables permits to know the processability of the materials.

From Table II, it can be observed that the blend with **SBR-3** has the best properties in tension followed by blend with SBR-6.

TABLE IV Izod impact properties of blends

Experiment	Impact (ft-lb _f /in)	
	1.2" × 1/2"	1.2" × 1/8"
0	1.1787	1.3655
1	1.6727	2.3047
2	1.4211	1.8869
3	1.4518	1.7965
4	1.5016	1.7599
5	1.5458	2.0508
6	1.6235	1.9383

TABLE V Melt Index Flow of blends

Experiment	MIF (g 10 min)
0	3.3000
1	1.8327
2	2.4427
3	2.5607
4	2.4550
5	2.3892
6	4.0817

TABLE VI Razor-Sharp Viscosity of blends

Experiment	Force (lb _f)	Razor-Sharp Stress (PSI)	Razor-Sharp Viscosity (PSI)	Razor-Sharp Viscosity (Poises)
0	148.267	8.364	0.5558	266.1360
1	159.177	8.979	0.5967	285.7000
2	147.763	8.335	0.5540	265.2550
3	150.257	8.476	0.5630	269.7240
4	149.873	8.454	0.5620	269.0860
5	150.161	8.471	0.5630	269.5640
6	158.979	8.968	0.5960	285.3648

According to the content of styrene-butadiene, SBR-3 has the highest content of Styrene (43%) and SBR-6 the smallest (25%). Moreover, the morphology of blend with **SBR-3** showed greater homogeneity (micrograph of Fig. 1) with a smoother and better phase dispersion which can be compared with the micrograph correspond to blend with 100% polystyrene where exists lower homogeneity and voids (see micrograph 2). Also, it was observed that the tensile properties decrease respect to blend with 0% of SBR, in approximately 3.5%.

The elongation at yield point (L-B) is bigger in blend with **SBR-1** followed by blend with SBR-5. According with the chemical structure of SBR's, SBR-1 is linear, whereas SBR-5 is linear. The morphology of blend with **SBR-1** showed lower homogeneity (Fig. 3). The elongation of blends change up to 16.38% with respect to the sample with 0% of SBR.

Also, according to Table II, the blend with more elongation is the blend with **SBR-6** followed by the blend with SBR-1. The blend with **SBR-6** presents lower content of styrene (25%) with linear structure. The micrographs showed irregular shapes of the SBR's phase (Fig. 4).

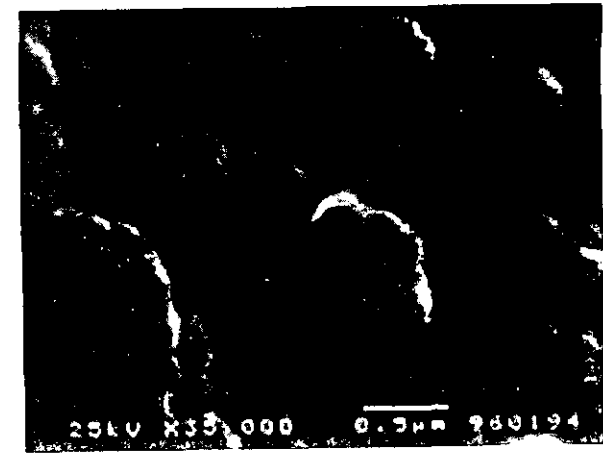


FIGURE 1 SEM micrograph of 43/57 Styrene-Butadiene in linear SBR.



FIGURE 2 SEM micrograph of 100% Polystyrene

From Table III, it can be observed that the blend with **SBR-3** has the maximum flexural stress at point yield, followed by the blend with SBR-4. Again, the blend with **SBR-3** (43% Styrene) showed the best



FIGURE 3 SEM micrograph of 30/70 Styrene/Butadiene in linear SBR.

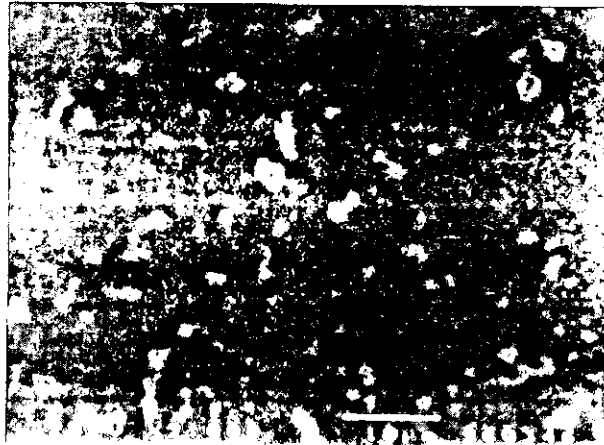


FIGURE 4 SEM micrograph of 25/75 Styrene/Butadiene in linear SBR.

properties when a stress is applied. It is very important to point out that the blend with SBR-4 has the best morphology (Fig. 5) as well as a favourable flexion behavior because it does not present voids or elongated structures in its morphology.

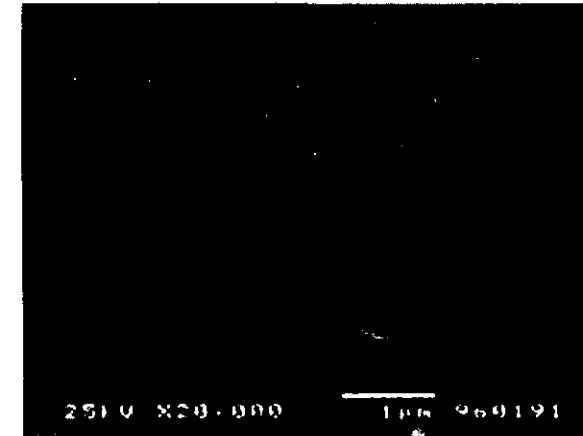


FIGURE 5 SEM micrograph of 40/60 Styrene/Butadiene in linear SBR.

On the other hand, the blend with **SBR-2** has the best elongation at yield point followed by the blend with **SBR-1**. At this point, it must be emphasized that, according to its morphology the blend with **SBR-2** (Fig. 6) is the less homogeneous morphology, since there are several voids and particle size polydispersity (sizes vary between 0.3 micron to about 4 microns), the larger particles are substantially deformed, and thus it is possible to assert that the method of manufacturing blend (extrusion) is not adequate to adequately disperse the rubber in the PS matrix when SBR have star structure and 30% of styrene. This produces segregation, which is detrimental to the mechanical properties.

From Table III, the blend with the best elastic modulus in flexion is that with **SBR-6** followed by blend with **SBR-4**. The flexural behavior in both blends perhaps is due to the highly homogeneous morphology (see the micrograph of Fig. 7) where polydispersity of particle SBR can be observed.

In Table IV, data on Izod impact reveals that the blend with **SBR-1** is the best impact-resistant material, followed by blend with **SBR-5**. It should be remembered that **SBR-1** is linear with 30% of styrene, its morphology (Fig. 8) showed lower homogeneity with several elongated features, irregular spherical rubber particles and several voids. The



FIGURE 6. SEM micrograph of 30/70 Styrene Butadiene in star SBR.

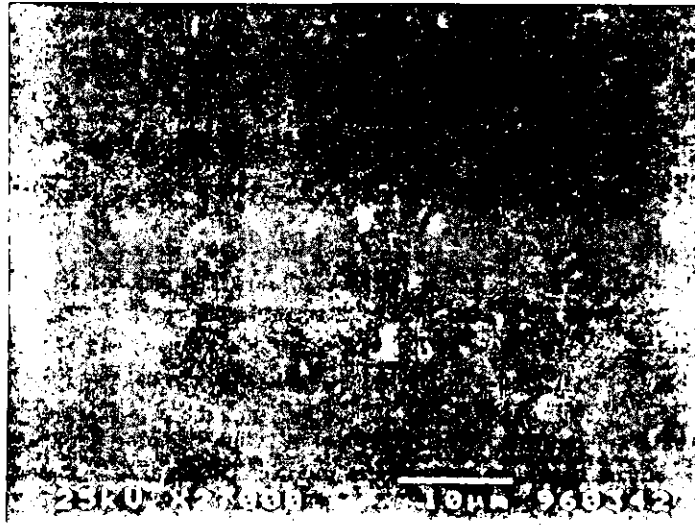


FIGURE 7. SEM micrograph of 25/75 Styrene Butadiene in linear SBR.

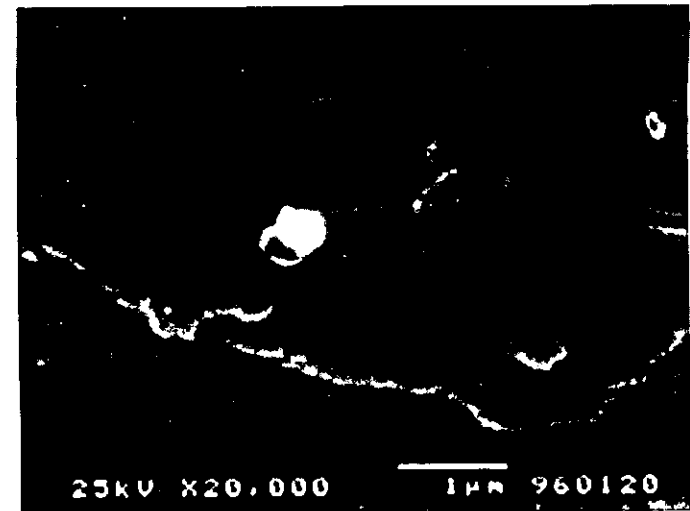


FIGURE 8. SEM micrograph of 30/70 Styrene Butadiene in linear SBR.

impact characteristics of blends is due to its homogeneity. This is supported by observing Figure 9, corresponding to the blend with **SBR-5**, where exist elongated features that provide the blend higher elastic modulus, these acts as in-situ reinforcing agent. Both results can be compared to micrograph 2 corresponds to the blend of 100% polystyrene. It is important to mention that impact property is improved at maximum value of 40.75%.

In Table V, it can be observed that the material with lower viscosity (MIF) and therefore more difficult to process, is the blend with **SBR-1**, whereas the easiest material to process is the blend with **SBR-6**. The micrographs of blend with **SBR-1** (Fig. 8) and blend with **SBR-6** (Fig. 7) show that blend with **SBR-1** presents more nearly-spherical rubbers disperse in the matrix, the size of the small particles is, in accordance with previous reports in the literature [7], of the order of few microns and can be observed all over in the blend where also spherical rubbers of nearly 0.3 microns (Fig. 8) are observed. Finally, Table VI shows that the blend with the best Razor-sharp elastic modulus (MIR) is blend with **SBR-1** followed by blend with **SBR-6**.

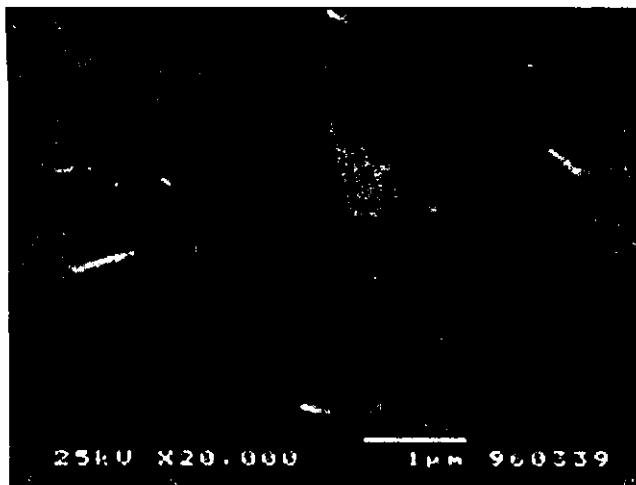


FIGURE 9 SEM micrograph of 30/70 Styrene/Butadiene in linear SBR.

CONCLUSIONS

The influence of the relation Styrene/Butadiene content in SBRs on the mechanical and rheological properties of blends Polystyrene-SBR is very clear and relevant to find the adequate proportions of styrene and butadiene as well as the chemical structure appropriate for manufacturing good rubber-reinforced polymers.

The extreme cases where the content of styrene are (25%) and (43%) show improvement on mechanical properties of tensile and maximum flexural stress. According to SEM evidence, homogeneous morphology with few disperse particles is present, perhaps due to its linear macrostructure (25%) and multiblock (43%) of SBRs.

The major elongation was achieved when the samples had a 30/70 styrene/butadiene content. Morphology showed low homogeneity. More specifically, the star macrostructure showed polydispersity of irregular rubber particles and the linear macrostructure showed elongated features.

The blend with the best elastic modulus correspond to that the smallest content of Styrene (25%). The morphology present polydispersity of rubber particles of less to 1.0 microns, due to the linear macrostructure and its facility for processing.

Finally Izod impact was good in samples where the relation of content was 30/70 styrene/butadiene with lower homogeneity morphology and linear structure, but very difficult to process. Moreover, it is possible to obtain up to a until 40.75% improvement in impact.

Acknowledgement

The technical support of Mrs. Jaqueline Cañetas, Ms. Dalia López and Mr. Eduardo Armenta is gratefully acknowledged.

References

- [1] Young, R. J. (1989). Strength and toughness in *Comprehensive Polymer Science*, 2, Pergamon Press, New York.
- [2] Cereso, R. J. (1962). *Block and Graft Copolymers*, Butterworth, London.
- [3] Castaño, V. M., Velázquez, R., Rodríguez, R. and Monroy, V. M. (1991). *Materials Letters*, 12, 199-202.
- [4] Rodríguez, R., Monroy, V. M. and Castaño, V. M. (1992). *Materials Letters*, 12, 448-452.
- [5] Ferry, J. D. (1961). *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York.
- [6] Sawyer, L. C. and Grubb, D. T. (1987). *Polymer Microscopy*, Chapman and Hall, London.
- [7] Young, R. J. and Lovell, P. A. (1991). *Introduction to Polymers*, second edition, Chapman and Hall.

Mechanical and Processing Properties of Polystyrene-(Styrene Butadiene) Blends

G. MARTÍNEZ^{a, b}, F. VÁZQUEZ^c, A. ALVAREZ-CASTILLO^b,
R. LÓPEZ-CASTAÑARES^c and V.M. CASTAÑO^{a, *}

^a Instituto de Física, U.N.A.M., A. P. 1-1010, Querétaro, Querétaro 76000, Mexico;

^b Instituto Tecnológico de Zacatepec, Calzada Tecnológico 27, Zacatepec, Morelos 62780 Mexico;

^c Facultad de Química, U.A.E.M., A.P. A-20, Toluca, Estado de México 50000, Mexico

(Received 10 September 1998)

Blends of Polystyrene-(Styrene Butadiene) rubber copolymers were prepared in a twin screw extruder and then injected. The samples were characterized by various techniques and their properties compared to those of a sample with 0% rubber content. The results show that the morphology of the segregated phases in the blends as well as the chemical architecture of the rubber phase have a definite influence on the mechanical and rheological properties of these materials.

Keywords: Polystyrene-(Styrene Butadiene); copolymers; blends; morphology; mechanical properties; rheological properties

1. INTRODUCTION

It is well known that the impact properties of brittle polymers can be markedly improved by the addition of a dispersed rubber phase [1]. These materials tend to fail by crazing or shear yielding depending on the matrix nature [2, 3]. Polystyrene (PS), polystyrene-acrylonitrile

* Corresponding author. e-mail: meneses@servidor.unam.mx; castano@posgrado2.uaj.mx

(SAN) and poly(methylmethacrylate) (PMMA) are typical polymers which fracture by a crazing initiation mechanism [4, 5]. On the other hand, the toughening of rubber-reinforced thermoplastics depends on many factors, including size and morphology of the rubber inclusions, rubber phase volume, interfacial adhesion between the rubber and the matrix, relaxation behavior of the rubber (modulus and T_g) and composition of the matrix [6, 7].

In the case of the so-called High Impact Polystyrenes (HIPS), which are typically fabricated by polymerization of a polybutadiene-in-styrene solution, the final engineering product is a toughened polymer with rubber inclusions containing polystyrene regions. The improved toughness of HIPS is caused by the grafted polybutadiene particles acting as both craze initiator and terminators [8].

An alternative method to prepare HIPS is the dispersion of copolymers of butadiene (B) and styrene (S) in a PS matrix by mechanical blending. In this case the composition of the SB rubber copolymer determine strongly the size of the rubber inclusions and the interfacial adhesion between SB particles and the PS matrix [9, 10]. In spite of the known role of the microstructure of the phases formed on the final properties of these materials, scarce work has been dedicated to establish a clear relation between the macroscopic properties and the detailed spatial structure of the different phases of these polymeric systems. Accordingly, the aim of the present research is to study the blending of PS with a SB rubber copolymer and the mechanical properties of the obtained blends. A series of copolymers of styrene and butadiene, with different chemical architecture (*i.e.*, linear, star and multiblock) and S/B ratios were employed as impact modifiers.

2. EXPERIMENTAL

Materials

A series of Styrene Butadiene rubbers (SBR) with different structures and compositions were kindly furnished by Hules INSA. Some of their properties are summarized below in Table I. Polystyrene (PS, RESIRENE) with a molecular weight $MW_n = 180\,000$ g/mole was used as matrix.

TABLE I Characteristics of Styrene Butadiene rubbers employed

SBR (code)	Structure	Styrene content (% wt.)	Butadiene content (% wt.)	M_n (g/mole)	M_w (g/mole)
S3070 (SSBR)	Star	30	70	272000	313 000
MB4357 (MBSBR)	Multi block	43	57	117000	130000
L4060 (LSBR)	Linear	40	60	285000	300000
L3070 (LSBR)	Linear	30	70	207000	220000
L2575 (LSBR)	Linear	25	75	101000	113000

Blending Procedure

Blends of PS and SBR were compounded at two weight ratios (95/5 and 90/10) by melt extrusion using a Haake-Büchler co-rotating twin screw extruder, Model 600. The rotational speed in the extruder was fixed at 75 mrp's. The temperature profile in the extruder is summarized in Table II. Then, the blends were injected in a Negri-Bossi injector model NB-90 with the following specifications: injection pressure = 0.97 MPa, temperature plane profile = 200°C and cycle time = 70 s.

Two antioxidants were introduced in the blends: BHT (Dresen) and IRGANOX (CIBA). Loxamide and Magnesium stearate of Aldrich were used as lubricants.

Mechanical and Rheological Testing

The tensile strength and flex tests were performed in a Zwick dynamometer according to ASTM D638 and D790 standards, respectively. Izod groove impact was evaluated in a Tinius-Olsen Impactometer, Model 66, according to ASTM D256. The Melt Flow

TABLE II Temperature profile of Haake-Buchler twin screw extruder utilized for blend preparation

Zone 1 (solid transport)	Zone 2 (melting)	Zone 3 (pumping)	Zone 4 (die)
190°C	200°C	200°C	200°C

Index (MFI) was measured in a Tinius-Olsen Rheometer at 200°C and 5.0 kg (ASTM D1238 norm).

Morphology Characterization

The resulting materials were prepared by ultramicrotomy in a microtome model MT-600-XL (RMC), which produces very thin and uniform cuts with diamond knives. The pyramid-shaped cuts were vacuum-coated with carbon to diminish charge effects and the surface were observed by scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL-JSM-5200 microscope, in secondary electrons mode at 25 keV.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Results of mechanical testing for a series of polystyrenes reinforced with different rubbers, as described above are summarized in Figures 1 through 3. The incorporation of SB rubbers produced a fall of the tensile strength of the PS matrix. This decrease depends specially on the rubber content (lower values of τ_r were measured at a rubber content of 10% wt., as it is shown in Fig. 1). However, an important

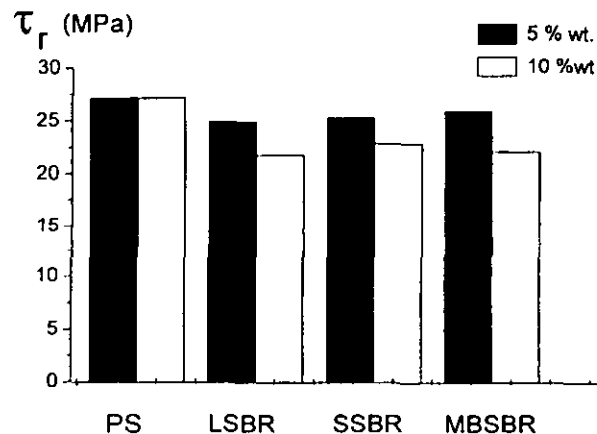


FIGURE 1 Tensile strength as a function of the different SB rubbers utilized. Linear (LSBR); star (SSBR) and multiblock (MBSBR).

increase of the elongation at rupture was detected for all the blends (see Fig. 2). Blends with star and multiblock SB rubbers showed higher values of ϵ_r than PS reinforced with a linear SB rubber. In the case of the star shaped SBR, the improved value of ϵ_r may be explained by the formation of a greater number of chain entanglements, which contribute to increase the elastic resistance to breakage. The multiblock SB chains, formed by sequences of polystyrene and polybutadiene, may act as a sort of tensoactive and induce an improved interfacial adhesion. Therefore, the addition of this multiblock copolymer into PS must increase the breakage resistance. The Elastic Modulus of blends with a low content of SB rubbers (5% wt.) was not affected, as can be observed in Figure 3. However, this value was considerably diminished when the elastomer content was increased up to 10% wt. Also, considerable decrease of the elastic modulus was detected in PS blended with star shaped and multiblock copolymers.

A noticeable improvement of the impact resistance of the PS blended with the three SB rubbers was observed (see Fig. 4). This is more evident at a rubber content of 10% wt. The PS blended with a linear SBR showed the highest reinforcement. In fact, linear SBR inclusions initiate a greater number of crazes, which contribute to absorb more efficiently the fracture energy during impact. SEM micrographs (Figs. 5a, b and c) confirmed this, since a higher number of

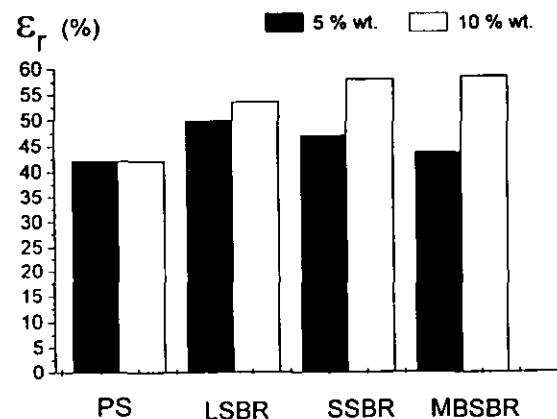


FIGURE 2 Maximum elongation as a function of the different SB rubbers utilized. Linear (LSBR); star (SSBR) and multiblock (MBSBR).

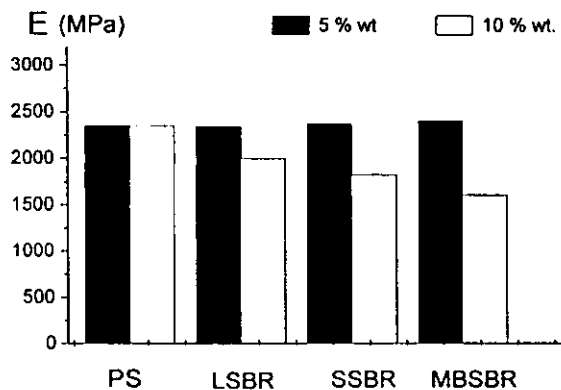


FIGURE 3 Elastic modulus as a function of the different SB rubbers utilized. Linear (LSBR); star (SSBR) and multiblock (MBSBR).

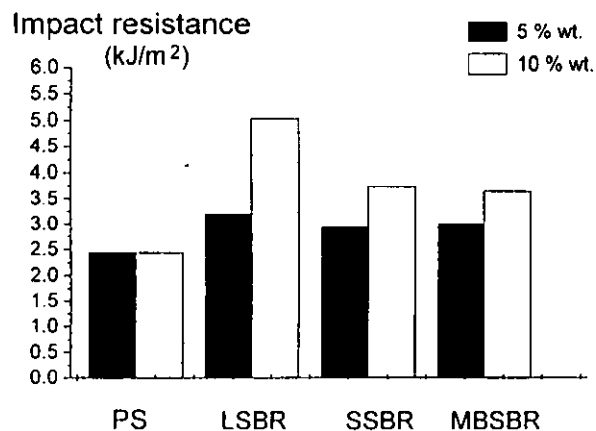


FIGURE 4 Impact strength as a function of the different SB rubbers utilized. Linear (LSBR); star (SSBR) and multiblock (MBSBR).

damaged regions were observed in the fracture surfaces of PS reinforced with linear SB rubber as compared to those of blends containing star and multiblock copolymers.

The addition of SBR inclusions into the PS matrix produced also a decrease of the Melt Flow Index (MFI), as can be observed in Figure 6.

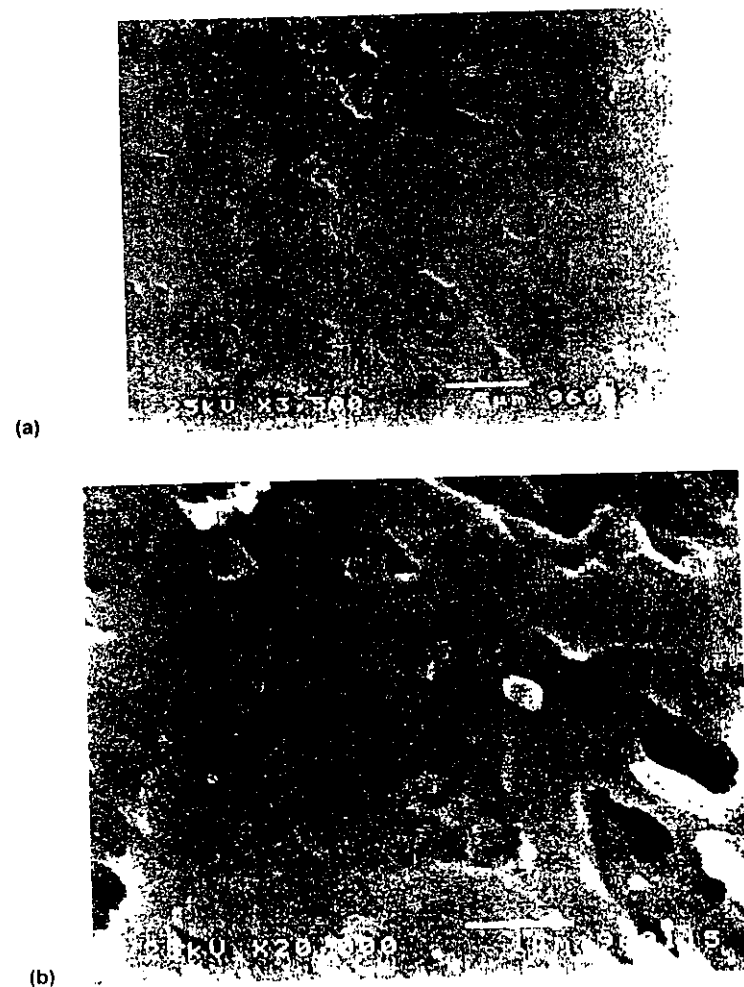


FIGURE 5 SEM micrographs of fractured surfaces of: (a) linear (LSBR); (b) star (SSBR) and (c) multiblock (MBSBR)

This decrease of viscosity of the melt blends is more evident at a higher rubber content. The rubber chain structure has a considerable influence on the melt flow index values for the blends of PS and a linear SB rubber exhibited lower MFI than the PS reinforced with star and multiblock copolymers.



(c)

FIGURE 5 (Continued).

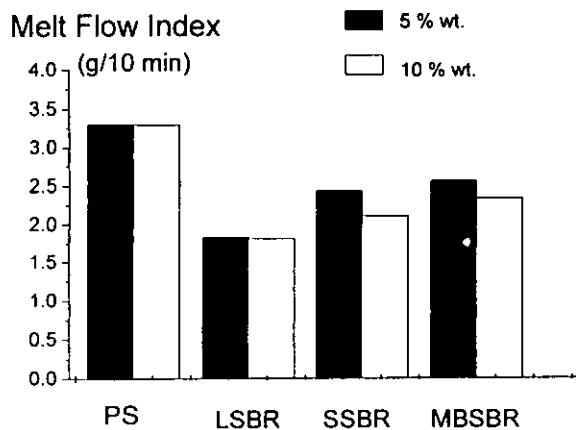


FIGURE 6 Melt flow index as a function of the different SB rubbers utilized. Linear (LSBR); star (SSBR) and multiblock (MBSBR).

The PS was also blended with a series of elastomers with different composition. Results of tensile strength at rupture are reported in Figure 7. As it is shown, there was a decrease of τ_r by adding the

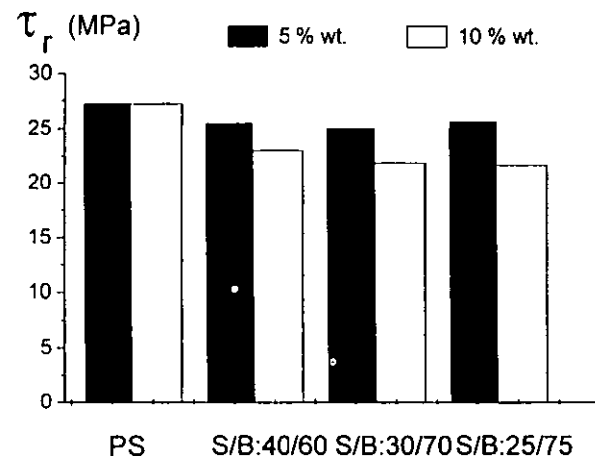


FIGURE 7 Tensile strength as a function of the SB rubber content.

rubbers, due to an earlier multiple craze initiation promoted by the elastomer nodules in the blend. A higher styrene content of the added copolymer produced a further decrease of tensile strength. This is not surprising, because an increase of the styrene content produces a fall of the glass transition temperature and of the rubbery character of the rubber. Elongation values, summarized in Figure 8, are similar for all the blends. This one may be due to a good adhesion among the copolymers caused by the presence of the styrene units in the chain. However, rubbers with a higher butadiene content show lightly improved values of ϵ_r , because a lower glass transition of the rubber. On the other hand, a decrease of the elastic modulus was observed when rubbers with a high butadiene content were added (Fig. 9). This decrease of the modulus was specially evident at higher rubber contents.

Improved impact resistance values of the SB/PS blends are shown in Figure 10. The highest reinforcement are exhibited by blends containing a S/B ratio 30/70. Probably an average inclusion size near to the optimal reinforcement size (2–4 μm) of PS is reached in this case. The elastomer nodule size depends strongly on the compatibility between the two components of a blend. A highest

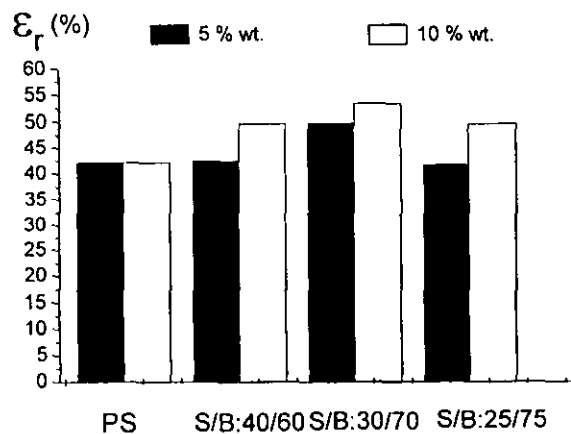


FIGURE 8 Maximum elongation as a function of the SB rubber content.

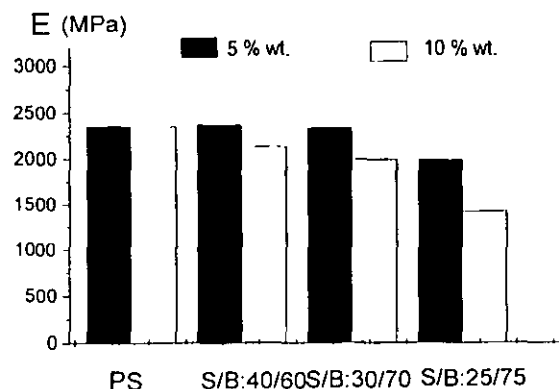


FIGURE 9 Elastic modulus as a function of the SB rubber content.

content in polystyrene contribute to improve the dispersion and to decrease the average size of the SBR nodules; large inclusions are obtained at low styrene contents of the copolymer, small inclusions are obtained at high styrene contents. These results indicate that the S/B ratio in a copolymer constitutes a way to control the average size of the inclusions in a PS blend. However, the efficiency to initiate

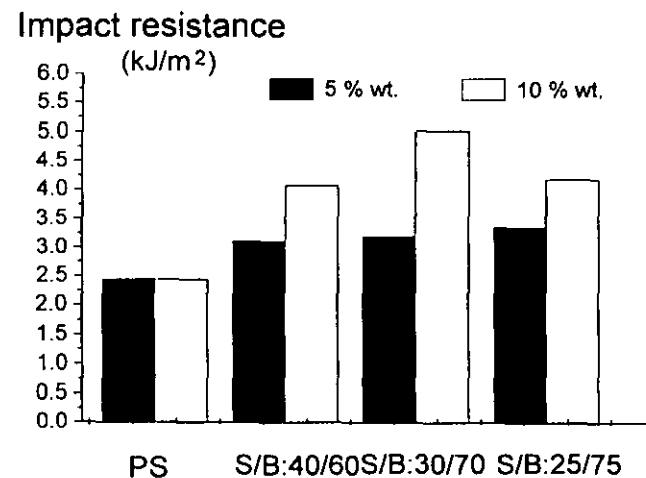
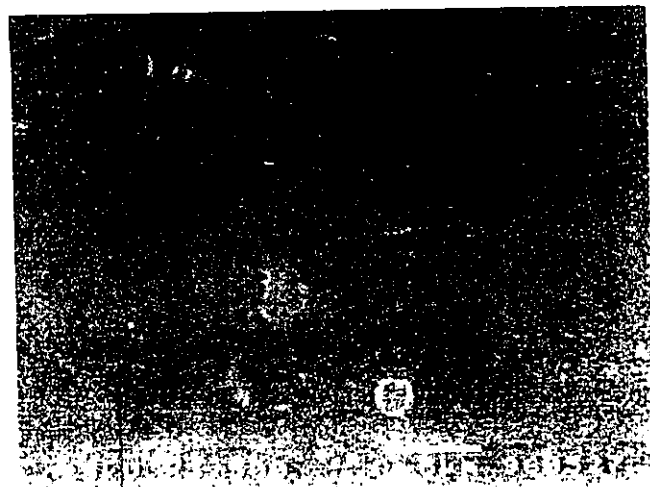


FIGURE 10 Impact strength as a function of the SB rubber content.

multiple crazes diminishes with the styrene content in the rubber. This means that the reinforcement of these materials is the result of a balance between the component compatibility and the elastomer character of the impact modifier. Also, an increase of the impact resistance with the elastomer content was observed. This may be easily explained, since, when the content of rubber dispersed in the brittle matrix is increased, there will be a greater number of nodules available for craze initiation.

SEM images of fractured blends containing a rubber with a composition S/B: 40/60 showed smooth fracture surfaces. It may be interpreted as a poor crazing initiation by the elastomer dispersed in the thermoplastic matrix (Fig. 11a). Blends of rubbers with a richer butadiene content exhibited more damaged surfaces with cavities (see Figs. 11b and c). The rubber-matrix lack of proper cohesion, produces these holes and it indicates that the rubber particles promote efficiently the crazing initiation.

Values of MFI as a function of the rubber composition and the rubber content show that blends of a rubber with the highest butadiene content (S/B:25/75) exhibited low viscosity values and



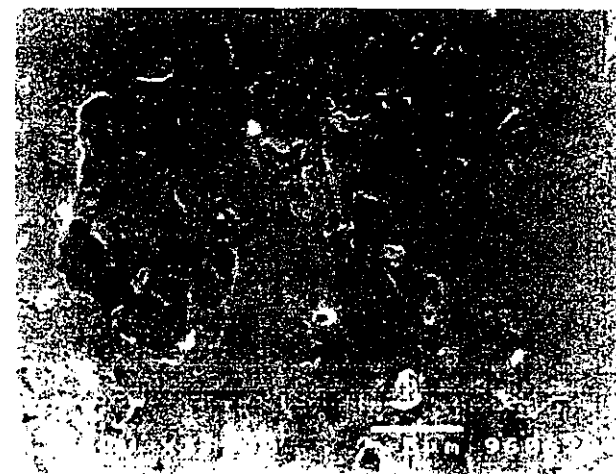
(a)



(b)

FIGURE 11 SEM micrographs of fractured surfaces of samples with S/B ratios of: (a) 40/60; (b) 30/70 and (c) 25/75.

improved processing capability compared to pure PS. However, the blends with the other S/B rubbers showed a higher viscosity. The melt flow index increased with the rubber content in the matrix, as it is expected for a melt polymer suspension.



(c)

FIGURE 11 (Continued).

4. CONCLUSIONS

A series of S/B rubbers with different structure (linear, star and multiblock) and different S/B ratio were blended with PS. The rubbers were dispersed in the brittle matrix by continuous extrusion. The effects of the rubber structure and composition on the mechanical properties of the obtained materials were studied.

It was found that linear SB rubbers act as better impact modifiers in PS than star and multiblock SB rubbers. Although the latter contributed to increase elongation of PS, the most considerable improvement of the impact resistance of PS was obtained by addition of limited amounts of a linear SB rubber. SEM confirmed the efficiency of the linear rubber nodules as crazing initiators. Indeed, more damaged surfaces were found for blends containing linear SB rubber. Similar values of tensile strength and rupture were determined for all the blends containing a structured rubber. In the case of the flow melt index, blends with star and multiblock copolymers exhibited greater values (and a lightly improved processing capability) than that of PS blended with a linear SB rubber.

The S/B ratio in linear rubbers was also varied. Improved values of maximal elongation and impact resistance were found for PS reinforced with a rubber of a S/B ratio = 30/70 wt. In this material, the rubber nodules promote efficiently the initiation of crazes, as it has been shown by SEM micrographs of the fracture surfaces. The reinforcement of this kind of blends was evidenced at a rubber content of 10% wt. However, the reinforcement of this blend was accompanied by a fall of the elastic modulus. The blends of rubbers with a high styrene content exhibited also low values of the melt flow index. Blends of rubber with a S/B ratio = 25/75 showed a low melt flow index and an improved processing capability.

Acknowledgements

The authors thank Dr. R. Herrera and Mr. J. M. Rojas from Industrias Negromex, S.A., for kindly providing samples for this study. The technical support of Mrs. J. Cañetas, Mr. I. Miranda, Mr. Edgar Méndez and Mr. Eduardo Armenta is gratefully acknowledged.

References

- [1] Young, R. J. (1989). "Strength and Toughness" in *Comprehensive Polymer Science*, Allen G. G. and Bevington, J. C. (Eds.), Pergamon Press, **2**, 527.
- [2] Kramer, E. J. (1984). *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 761.
- [3] Henkee, C. S. and Kramer, E. J. (1984). *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 721.
- [4] Bucknall, C. B. (1987). "Toughened plastics", *Appl. Sci. Publ.*, London.
- [5] Vázquez, F., Schneider, M., Pith, T. and Lambla, M. (1996). *Polym. Int.*, **41**, 1.
- [6] Bucknall, C. B., Cote, P. P. and Partridge, I. K. (1986). *J. Mater. Sci.*, **21**, 301.
- [7] Bucknall, C. B., Davies, P. and Partridge, I. K. (1986). *J. Mater. Sci.*, **21**, 307.
- [8] Michler, G. H. (1985). *Acta Polymerica.*, **36**, 285.
- [9] Castaño, V. M., Velázquez, R., Rodríguez, R. and Monroy, V. M. (1991). *Materials Letters*, **12**, 199.
- [10] Rodríguez, R., Monroy, V. M. and Castano, V. M. (1992). *Materials Letters*, **12**, 448.