



UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

INCORPORADA A LA U.N.A.M.

**EVALUACION EXPERIMENTAL DE MEZCLAS
ACRILONITRILLO-BUTADIENO-ESTIRENO/
POLICARBONATO.**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

LAURA ISABEL BORBOLLA SALA

DIRECTOR DE TESIS:
ING. JORGE ENRIQUE GARCIA ACEVEDO

MEXICO,D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

I N D I C E

INTRODUCCION	2
1. CAPITULO I POLICARBONATO	2
1.0 GENERALIDADES	4
1.1 USOS	6
1.2 PRODUCTORES	6
1.3 PRODUCCION Y CONSUMO	7
1.4 OBTENCION	8
1.5 FOSGENACION DIRECTA	10
2. CAPITULO II ACRILONITRILO BUTADIENO ESTIRENO	13
2.0 ANTECEDENTES	13
2.1 PROPIEDADES	15
2.2 PROCESO DE OBTENCION	19
2.3 PRODUCTORES	25
3. CAPITULO III MEZCLAS Y ALEACIONES	
3.0 ANTECEDENTES	26
3.1 OBTENCION	27
3.2 PROPIEDADES	27
3.3 MEZCLAS ABS/PC	28
3.7 USOS	30
3.8 PROPIEDADES	32
4. CAPITULO IV DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
4.0 GENERALIDADES	33
4.1 PROTOCOLO	35
4.2 REACTIVOS UTILIZADOS	36
4.3 CONDICIONES DE MEZCLADO	37
4.4 CONDICIONES DE SECADO Y MOLDEO	38
4.5 METODOS DE CARACTERIZACION	39
5. CAPITULO V ANALISIS DE RESULTADOS	39
5.1 PROPIEDADES DE IMPACTO	42
5.1.2 INFLUENCIA DE LA TEMP DE MOLDEO	46
5.2 PROPIEDADES	47

6.	CAPITULO VI	
	CONCLUSIONES	56
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	60
	INDICE DE TABLAS	61
	INDICE DE GRAFICAS	61
	INDICE DE FIGURAS	62
	ANEXO1	63

INTRODUCCION

El objetivo principal de este estudio es desarrollar a partir de una mezcla ABS/ PC, un plástico de ingeniería con las siguientes propiedades funcionales, con materias primas elaboradas en México por industrias Resistol S.A.

1) PROPIEDADES DE IMPACTO:

Una resistencia al impacto Izod (prueba de impacto Izod sobre un espécimen rasurado de $\frac{1}{2}$ X $\frac{1}{2}$ ") de 4 lbft /in como mínimo ASTM D256-88

La resistencia al impacto se determinó mediante la prueba de impacto unidireccional denominada impacto Izod sobre especímenes moldeados de $\frac{1}{2}$ " pulgada de ancho por $\frac{1}{2}$ " pulgada de espesor y de $\frac{1}{2}$ " pulgada de ancho y $\frac{1}{8}$ " de espesor respectivamente de acuerdo con la norma ASTM256-88 en un Impactómetro de marca Tinius Osen. La resistencia al impacto se expresa como la energía requerida por unidad de distancia para propagar el estímulo a lo largo del espécimen la fractura producida por el impacto de un péndulo de peso conocido.

2) PROPIEDADES TERMICAS:

Una temperatura de deflexión bajo carga (DTUL o HDT) sobre especímenes de $\frac{1}{2}$ " X $\frac{1}{2}$ " a una presión de 264psi) de 93°C

En general las propiedades de la mezcla dependen de las cantidades relativas de los componentes agregados, así como de las características del ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) utilizado. Por lo que a las proporciones del PC/ABS utilizadas en este estudio se refiere, al dado por el Policarbonato pues es el componente más caro y es además el que incrementa la resistencia al impacto y a la temperatura, al mezclarlos con componentes de menor costo conservando las características como es el caso de MMA (metacrilato de metilo) busca aumentar la temperatura de deflexión a menor costo, también el butadieno han remplazado a otros elastómeros en el ABS, los productos más utilizados para este fin son el dímero propileno-etileno (EPDM) y el butadieno.

La resistencia a la temperatura se cuantificó mediante la determinación de la llamada temperatura de reblandecimiento bajo carga mecánica, denominada comúnmente HDT (Heat distortion temperature) o DTIL (reflexion Temperatura Under load) de acuerdo a la norma ASTM D-648-82 apéndice A. En un aparato de análisis térmico marca Tinius Olsen. Esta prueba se realizó sobre especímenes moldeados de $\frac{1}{2}$ " de ancho y $\frac{1}{2}$ " de espesor. La resistencia térmica se expresó como la temperatura a la cual el material se reblandece

hasta el punto de permitir que una carga mecánica dada (En nuestro caso un peso equivalente a la presión de 256psi) produzca en el espécimen una deformación o deflexión de 3mm medida con un micrómetro de alta precisión. Para ejemplificar con más claridad se analizarán otras propiedades de interés para dicha mezcla así como sus componentes por separado y en algunas pruebas nuestros resultados serán comparados con los reportados por Deanin y Chu ref. 4.1 de la universidad de Lowell Massachusetts 1988 ellos mezclan dos tipos diferentes de ABS con un mismo tipo de PC lo cual nos permitirá variar algunos de nuestros resultados.

Todos los estudios presentados en este trabajo de tesis están influenciados en el marco de tiempo /costo /beneficio, por haber sido realizados dentro de una Empresa Química.

CAPITULO I GENERALIDADES

1.0 POLICARBONATO ANTECEDENTES

Los policarbonatos son una clase especial de poli ésteres, resultantes de la reacción entre los derivados de ácido carbónico con dioles aromáticos. Estos productos presentan altos niveles de resistencia al impacto y estabilidad dimensional, además de buenas propiedades eléctricas. Las resinas sin pigmentar cuentan con gran claridad óptica lo que permite su utilización en vidrios especiales de alta resistencia, aunque tienen menor resistencia abrasiva que el vidrio y su resistencia a algunos solventes aromáticos y clorados también es baja.

El policarbonato más común es el que se obtiene a partir de la reacción entre el bisfenol A y el Fosgeno. Su procesamiento a productos finales se efectúan principalmente mediante moldeo por inyección y por extrusión (para fabricar hojas de policarbonato), aunque también pueden utilizarse otros tipos de procesamiento como el soplado.

1.1 PROPIEDADES

Las propiedades físicas, térmicas, mecánicas, y eléctricas para un plástico moldeado por el proceso de inyección se muestran en la tabla No1

1.2 USOS

La extrema tenacidad, transparencia, resistencia al quemado y el mantenimiento de sus propiedades como plástico de ingeniería sobre un rango de temperaturas de -200 a 140°C permite que el policarbonato, además de utilizarse en aplicaciones tan sofisticadas como la construcción de yelmos y caretas de cascos para astronauta y componentes de aviones súper sónicos, se utilice ampliamente en la manufactura de ventanas resistentes a la rotura para edificio, autobuses y trenes, láminas resistentes a las balas en bancos y carros blindados y edificios públicos. En manufactura de equipo esterilizador, en procesado de alimentos, armazones de computadora donde las propiedades mecánicas, eléctricas y retardancia de flama son requerida, otras aplicaciones son las de extrusión de caretas de seguridad y parabrisas de motocicletas. En aplicaciones automotrices como en faros, defensas, paneles de instrumentos “quema cocos”. Por su gran aplicación y sus propiedades especiales el policarbonato es un buen candidato para formar una mezcla con otros componestes de un producto aun más versátil y de menor costo. El policarbonato, o específicamente policarbonato de bisfenol A, es un plástico claro usado para hacer ventanas inastillables, lentes livianas para anteojos y otros.

TABLA No1

PROPIEDADES DEL POLICARBONATO DERIVADO DEL BISFENO A
MOLDEO POR INYECCION

PROPIEDADES	VALOR	PRUEBA ASTM
-------------	-------	----------------

FISICAS

DENSIDAD gr/cm ³	1.2	D729
%ABSORCION EN 24 hr.mm/mm	0.15	D570
%DE AGUA EN EQUILIBRIO	0.35	
%DE TRANSMISION DE LUZ	86-89	D1003
%DE BRUMA	1-2	D1003
INDICE DE REFRACCION	1.586	

TERMICAS

1/2" x 1/2"	132	D648
1/2" x 1/8"	138	
CAPACIDAD CALORIFICA hr/kg K	1.26	C351
EXPACION TERMICA LINEAL	6.75x10 ⁻⁵	D696
TEMPERATURA DE USO		
CONTINUO	121	C177
FLAMABILIDAD m.m	<25	D635
ESTANDAR UL	94V-2	UL94
%DE INDICE DE OXIGENO	25	D2863
CONDUCTIVIDAD TERMICA	0.195	C177

ELECTRICAS

RESISTENCIA ELE. mv/m(380v/min)	15	D149
Constante dieléctrica		D150
A 60 Hz	3.17	
A 296 Hz	2.96	
FACTOR DE PODER		D150
A 60Hz	.0009	
A 1000 Hz	.01	
RESISTIVIDAD VOLUMETRICA	8x10 ¹⁶	D257

MECANICAS

RESISTENCIA A LA TENSION		D638
CEDENCIA Kg/cm ²		633
ROTURA	677	
% DE ENLONGACION		D638
CEDENCIA	6-8	
RUPTURA	11	
MODULO DE TENSION Kg/Cm ²	24329	D638
RESISTENCIA AL LA FLEXION	949	D790
MODULO DE FLEXION	23860	D790
RESISTENCIA A LA COMPRESION	879	D695
IMPACTO IZOD J/m		D256
RANURADO	860	
SIN RANURAR	NO FALLA	

1.1 USOS DEL POLICARBONATO EN MEXICO

Entre las aplicaciones más comunes se encuentran la fabricación de bobinas y medidores de corriente eléctrica, pieza para calculadoras electrónicas, carcasas, discos y partes de semáforos, gafas par el sol carcasas para rasuradoras eléctricas encendedores, brazos de limpia parabrisas tapones de ruedas biberones , cantimploras entre otras. La tabla dos muestra los usos más comunes en nuestro país, la situación del mercado de las materias primas necesarias para producir resinas poli carbonado en nuestro país y en el resto del mundo se muestra en la tabla No.3

TABLA No 2
USOS DEL POLICARBONATO EN MEXICO

MERCADO	PORCENTAJE
ELECTRICO/ELECTRONICO	20
ILUMINACION	10
OPTICA	2
ARTICULOS DOMESTICOS	15
IND. AUTOMOTRIZ	10
SEGURIDAD	8
MANEJO DE LIQUIDOS	25
OTROS	10

1.2 PRODUCTORES

Los productores de resinas policarbonato en las regiones siguientes citadas junto con los nombres comerciales de sus productos y capacidades instaladas se muestran en la tabla No.3 en la actualidad algunas de estas compañías se han fusionado por causas del mercado actuales.

TABLA No 3
PRODUCTORES DE RESINAS

COMPAÑÍA	CAPACIDAD	REGION	NOMBRE COMERCIAL
GENERAL ELECTRIC CO (1)	136	USA	LEXAN
BAYER	70	EUROPA	MAKROLON
MOBAY(2)	60	USA	MERLON
GE PLASTIC	32	EUROPA	LEXAN
TEIJIN	23	JAPON	PANLITE
MITSUBUSHI HGAS CHEMICAL	22	JAPON	IUPILON
DOW CHEMICAL	14	USA	CALIBRE
INDEMITSU	10	JAPON	TOUGHLON
MITSUI	10	JAPON	NOVALEX
ENICHEM POLIMERI	9	EUROPA	SINVENT

(1) GENERAL ELECTRIC TENIA PLANTA EN CONTRUCCION DE 54MIL TON/ANUAL

(2) ESTA EMPRESA TIENE PLANES DE AUMENTAR SU CAPACIDAD EN 36 MILTON/ANUAL

1.3 PRODUCCION Y/O CONSUMO DE RESINAS POLICARBONATO EN MEXICO.

El consumo interno de la resina policarbonato se ha cubierto en su totalidad con importaciones, ya que no existe ninguna empresa en México que las produzca, ni se ha presentado solicitud alguna para obtener el Permiso Petroquímico correspondiente. Por lo que, por el momento, tampoco existe ningún proyecto para producirlo en el país. Esto se debe, en parte, al hecho de que el consumo de dicha resina ha sido irregular y bajo.

1.4. OBTENCION DEL POLICARBONATO

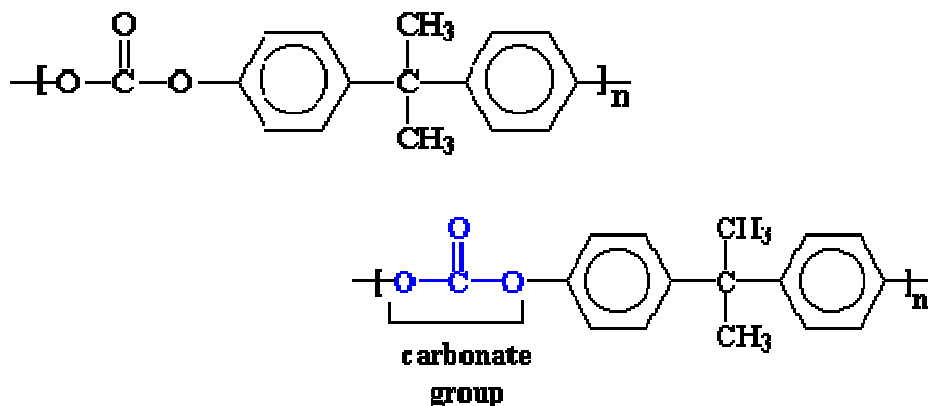
Existen dos rutas tecnológicas para producir las resinas poli carbona:
Ruta de fosgenación Directa y ruta de transesterificación.

En México solo una empresa tiene permiso petroquímico para producir hasta 5,500 toneladas anuales de bisfenol A que es una de las dos materias primas que son necesarias para la producción del policarbonato esta planta esta ubicada en Cuernavaca Morelos en 1999 la empresa reporto la producción de 2,492 ton. Exportando solo 240 tons. Hasta la fecha el único uso que tiene en México el bisfenol A es la producción de resinas epóxicas, y aunque se requieren importaciones internas de bisfenol A, estas son bajas. Por otro lado aunque al parecer existen otras empresas interesadas por la producción no hay ningún proyecto ni se ha presentado ninguna nueva solicitud de Permiso Petroquímico para producirlo. La segunda materia prima utilizada para la producción del PC es el fosgeno este es un producto altamente toxico y venenoso (incluso se usó en la primera guerra mundial) que generalmente tiene un mercado cautivo por la industria química para la fabricación de pesticidas y algunos poliuretanos especialidades como diisocianato de tolueno e isocianatos de poliuretanos, entre otros. La reacción básica de esta ruta se muestra en la siguiente figura No1.

FIGURA No1.

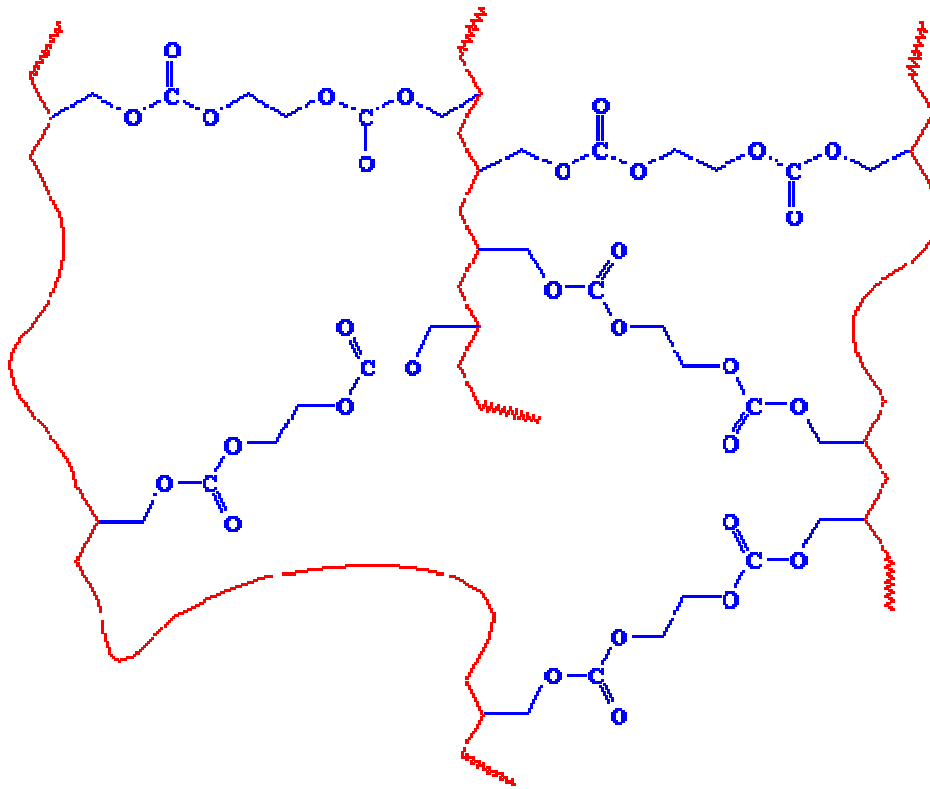
REACCION BASICA PARA LA OBTENCION DE POLICARBONATO

POLICARBONATO



El policarbonato toma su nombre de los grupos carbonato en su cadena principal. Lo llamamos policarbonato de bisfenol A, porque se elabora a partir de bisfenol A y fosgeno. Esto comienza con la reacción del bisfenol A con hidróxido de sodio para dar la sal sódica del bisfenol A.

Figura No 1.1



Los grupos que contienen carbonato (mostrados en azul) forman los entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas (mostradas en rojo). Este entrecruzamiento hace el material adquiera una dureza muy alta, de modo que no se romperá tan fácilmente como el cristal. ¡Esto es realmente importante cuando se usa en la fabricación de anteojos infantiles!

Hay una diferencia fundamental entre los dos tipos de policarbonato descritos aquí, que debe ser señalada. El policarbonato de bisfenol A es un termoplástico. Esto significa que puede ser moldeado en caliente. Pero el policarbonato usado en anteojos es un termorrígido. Los termorrígidos no funden y no pueden moldearse nuevamente. Se utilizan para hacer objetos realmente fuertes y resistentes al calor.

1.5.1 FOSGENACION DIRECTA

El polímetro se obtiene a partir de la reacción entre el bisfenol A y el fosgeno como primera etapa, y una policondensación en una etapa posterior. En el caso de transesterificación se lleva a cabo en un compuesto intermedio, existen dos métodos para la fosgenación directa de bisfenol A

La fosgenación en solución y la fosgenación Interfacial esta ultima es la que se usa comercialmente, por la eficiencia del proceso, la primera tiene muchos costos asociados y ha caído en desuso

En la polimerización para la obtención del PC se ha utilizado en forma casi exclusiva el bisfenol A como monómero debido a su disponibilidad y las propiedades finales del polímero resultante.

Se pueden utilizar otros monómeros para lograr características especiales como ejemplo el bisfenol A bromado se ha utilizado para producir grados con retardancia a la flama. El bisfenol A con ácido tereftálico sirve para mejorar su desgaste a la temperatura, sin embargo son tomadas como especialidades pues los costos asociados al proceso elevan su costo final, que los hace poco competitivos en el mercado.

Fosgenación directa Interfacial

Es la ruta actual de proceso, en el primer caso el bisfenol A (BPA) reacciona completamente con el fórgeno en la primera etapa, para formar un oligómero, seguida de una etapa de policondensación. El segundo proceso se realiza en dos pasos, el primero del 70-80% del BPA reacciona con el fosgeno formándose un prepolímero, el cual se separa de la solución acuosa y se carga a un reactor de policondensación, los solventes más utilizados son el cloruro de metileno, cloro benceno, o una mezcla de ambos, para disolver el BPA, se utiliza una solución acuosa cáutica. La reacción se efectúa con un exceso de sosa para mantener el pH = 11-13, el control del peso molecular del oligómero que se forma en la primera etapa se utiliza frecuentemente el paraterbutilfenol o el fenol. El catalizador más usado es la trimetilamina en concentraciones menores al 0.5% en peso con respecto al BPA. Este proceso se puede realizar tanto en forma intermitente, como en forma continua. El proceso continuo produce un PC de mejor distribución de peso molecular.

El PC obtenido por el proceso intermitente, presenta un peso molecular limitado debido a la gran dificultad de manejar en forma sencilla la alta viscosidad de la reacción de polimerización, además de su lentitud. se ve afectada por la presencia de cierta cantidad de catalizador, el cual repercute en una menor claridad óptica.

En el proceso de fosgenación directa es producido de dos maneras:

Una es el proceso intermitente que produce un polímero con un mayor rango de peso molecular (no uniforme), Como puede observarse este es el proceso mas atractivo desde el punto de vista económico el de transesterificación no obstante los problemas asociados a las características del producto obtenido, han hecho que su implantación a escala comercial haya sido limitada.

El obtenido mediante el proceso continuo. El usado actualmente ver figura No.2

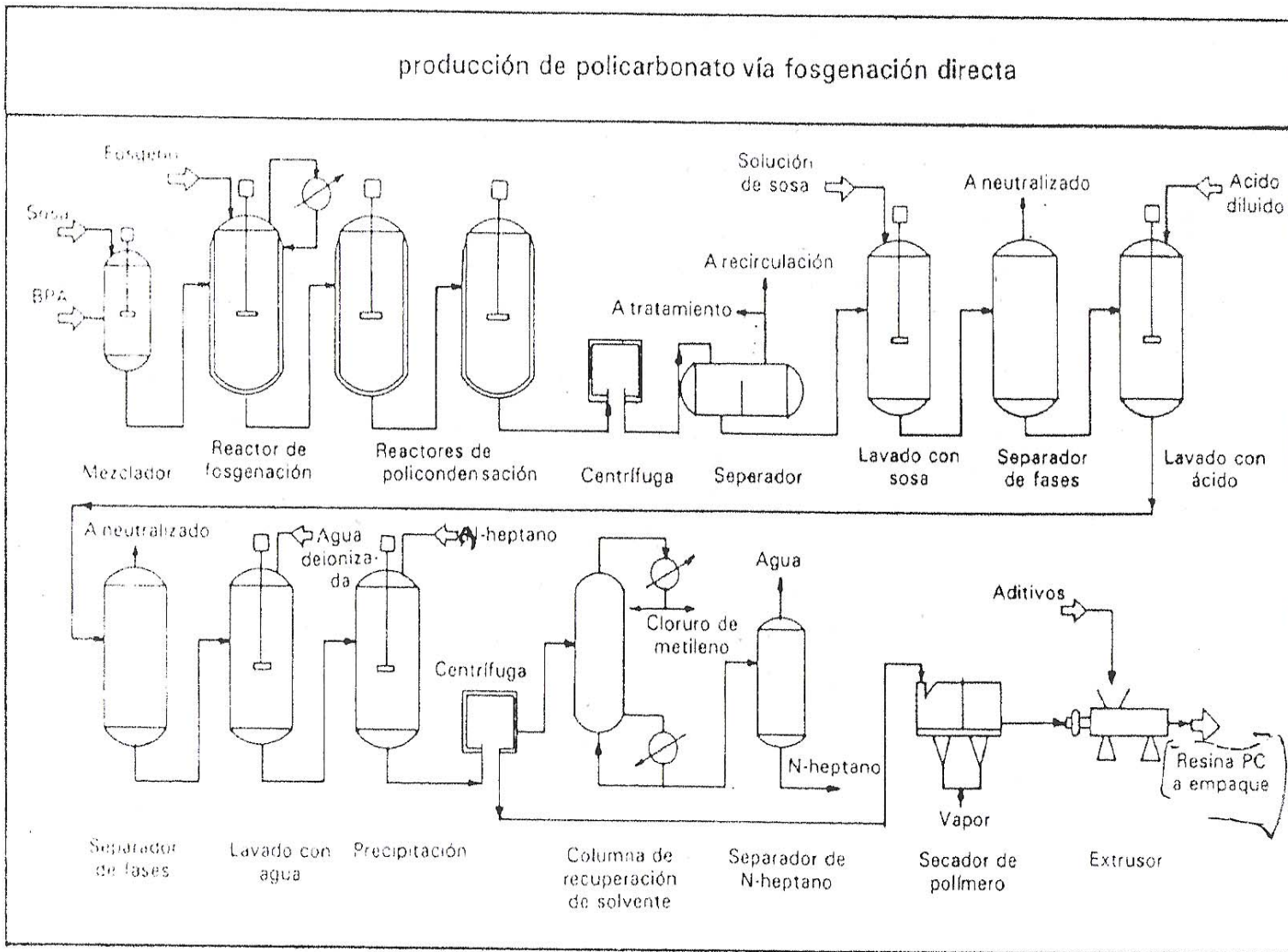


FIGURA No.2 RODUCCION DE POLICARBONATO VIA FOSGENACION DIRECTA

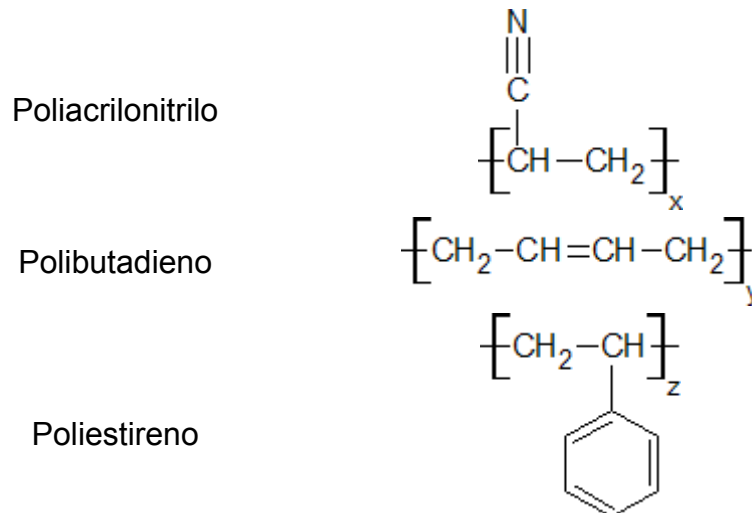
CAPITULO II

2.0 ACRILONITRILO- BUTADIENO- ESTIRENO

ANTECEDENTES.

Los polímeros ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) son componentes elastoméricos y termoplásticos, que cuentan con una excelente rigidez y una buena estabilidad dimensional, el componente elastomérico, generalmente, el polibutadieno y copolímero de polibutadieno, da como resultado de una discreta fase en el componente termoplástico, un copolímero estireno y acrilonitrilo (SAN) el que se utiliza como grafeo del copolímero en el elastómero permite la presencia de una fase continua distinta del hule suficientemente compatible, la flexibilidad en la composición ofrecida por el uso de un sistema de tres monómeros combinados, con opción de alterar el peso molecular, el grados de grafeo y el tamaño de la partícula de hule y su morfología, permitiendo la adaptación de las propiedades para alcanzar productos con necesidades específicas, esta versatilidad, puede incluso ser mejorada por la sustitución de alfa metil estireno , por estireno, para alcanza temperaturas mas altas de deflexión por el calor igualando los índices de refracción de las fases o reduciendo el tamaño de las partículas en la fase dispersa, para lograr transparencia y por la mezcla con otros copolímeros especiales , los polímeros de ABS dan la selección mas extensa de propiedades disponibles en un termoplástico manipulado Aunque este producto tenía buenas propiedades comparado con otros materiales disponibles en aquellos años, tenía varias deficiencias entre las que se puede contar una mala capacidad para ser procesado así como también una falta de homogeneidad.

FIGURA No 3



Para mejorar sus propiedades se fueron incorporando modificaciones en el proceso. El más exitoso de estos consistió en la polimerización del acrilonitrilo-estireno en presencia del caucho. El caucho en un principio tenía un alto contenido en acrilonitrilo y fueron reemplazados por otros con bajo contenido

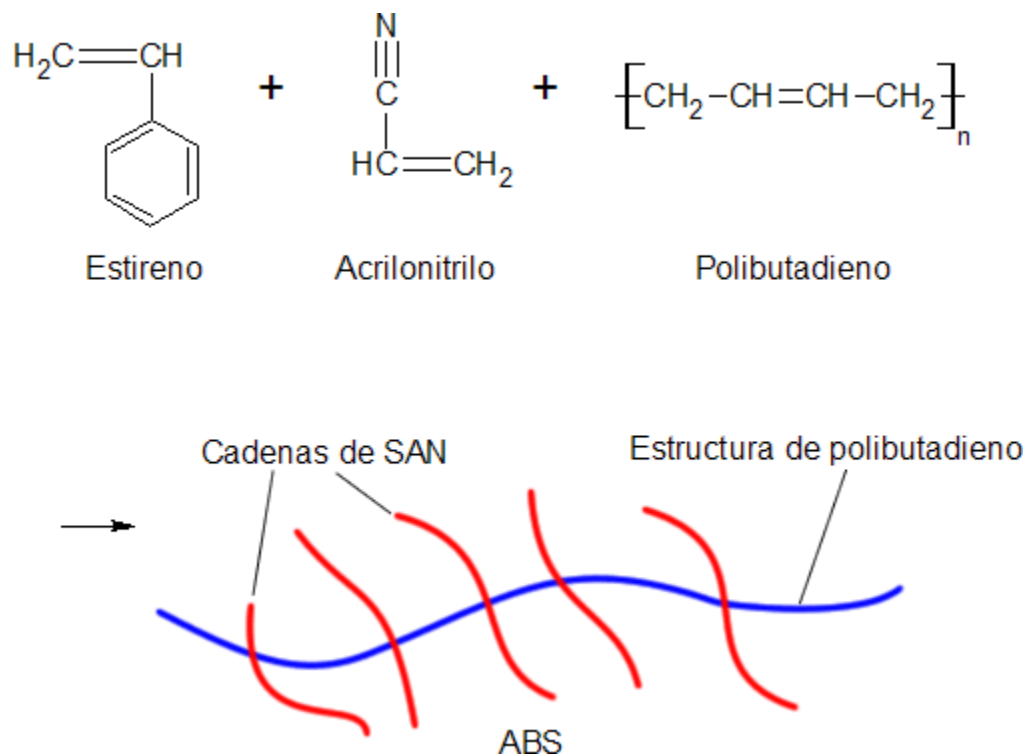
como el polibutadieno, el caucho natural, el caucho estireno butadieno y elastómeros acrílicos.

En la actualidad el ABS se produce, preponderantemente, por medio de la polimerización del estireno y el acrilonitrilo en presencia de polibutadieno, quedando como producto una estructura de polibutadieno, conteniendo cadenas de SAN (estireno acrilonitrilo) injertados en él.

Estructura del ABS

La estructura del ABS es una mezcla de un copolímero vítreo (estireno – acrilonitrilo) y un compuesto elástico principalmente el polímero de butadieno. La estructura con la fase elastómera del polibutadieno (forma de burbujas) inmersa en una dura y rígida matriz SAN.

FIGURA No.4



El ABS es un plástico más fuerte, por ejemplo, que el poliestireno debido a los grupos nitrilo. Estos son muy polares, así que se atraen mutuamente permitiendo que las cargas opuestas de los grupos nitrilo puedan estabilizarse. Esta fuerte atracción sostiene firmemente las cadenas de ABS, haciendo el material más fuerte. También el polibutadieno, con su apariencia de caucho, hace al ABS más resistente que el poliestireno.

Polimerización en suspensión. En este caso el peróxido es soluble en el monómero. La polimerización se realiza en agua, y como el monómero y polímero que se obtiene de él son insolubles en agua, se obtiene una suspensión. Para evitar que el polímero se aglomere en el reactor, se disuelve en el agua una pequeña cantidad de alcohol polivinílico, el cual cubre la superficie de las gotitas del polímero y evita que se peguen.

Polimerización en emulsión. La reacción se realiza también en agua, con peróxidos solubles en agua pero en lugar de agregarle un agente de suspensión como el alcohol polivinílico, se añade un emulsificante, que puede ser un detergente o un jabón.

En esas condiciones el monómero se emulsifica, es decir, forma gotitas de un tamaño tan pequeño que ni con un microscopio pueden ser vistas. Estas microgotas quedan estabilizadas por el jabón durante todo el proceso de la polimerización, y acaban formando un látex de aspecto lechoso, del cual se hace precipitar el polímero rompiendo la emulsión. Después, se lava, quedando siempre restos de jabón, lo que le imprime características especiales de adsorción de aditivos.

Polimerización en masa. En este tipo de reacción, los únicos ingredientes son el monómero y el peróxido.

El polímero que se obtiene es muy semejante al de suspensión, pero es más puro que éste y tiene algunas ventajas en la adsorción de aditivos porque no está contaminado con alcohol polivinílico. Sin embargo, debido al gran tamaño de sus partículas no se dispersa en los plastificantes y no se usa para plastisoles.

TABLA No.4 PESO MOLECULAR DEL ABS

RESINA	TAMAÑO DE PARTICULA (MICRAS)	PESO MOLECULAR	APLICACIONES
Suspensión	45 – 400	24.000 a 80.000	calandreo - extrusión - moldeo
Masa	70 – 170	28.000 a 80.000	calandreo - extrusión - moldeo
Emulsión	1 – 20	38.000 a 85.000	plastisoles

2.1. PROPIEDADES (ABS)

El rango de propiedades generalmente disponibles para el ABS y sus mezclas se ilustra en la Pág. anterior, todas las propiedades de los diferentes grados de ABS no pueden ser maximizadas simultáneamente además cada grado está diseñado para alcanzar productos con requerimientos

específicos, el balance total de propiedades estará determinado por la composición y uniformidad, del peso molecular y distribución del peso molecular del copolímero libre, el porcentaje de grafeo, y por las características de substrato alcanza un balance específico de propiedades con el control de estos rangos estructurales.

PROPIEDADES DE IMPACTO

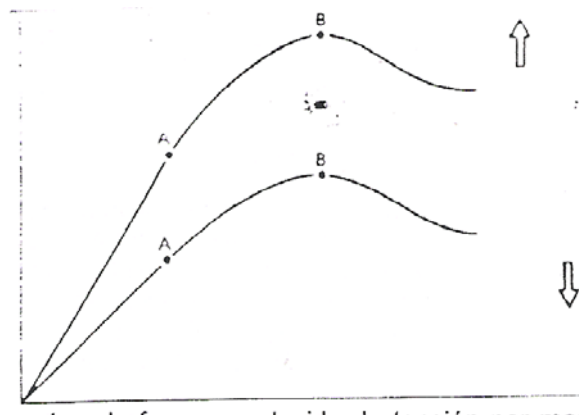
La rigidez total ofrecida por los materiales ABS, es la principal propiedad mecánica que apresura a muchos usuarios a seleccionar el ABS para sus aplicaciones. Existen grados disponibles con fuerzas de impacto Izod que varían desde 8 Lbft/in para las clasificaciones más altas, y 2 Lbft/in para las más bajas.

La figura No.5 muestra una curva típica de sometimiento a esfuerzo excesivo para el ABS una relación lineal de sometimiento a esfuerzo excesivo es mantenida al límite proporcional A el punto B es la fuerza producida por manipulación, el punto A se conoce comúnmente como límite proporcional y representa la terminación de la relación lineal de sometimiento a esfuerzo excesivo para los materiales ABS el límite proporcional definido en términos de exceso ocurren entre un esfuerzo de 0.50-0.75 % y es solo ligeramente sensible a variaciones en las tasas de temperatura y esfuerzo o en ambas. Debido a esta relación lineal de sometimiento a esfuerzos excesivos los principios de elasticidad de diseño pueden ser aplicados en la región de 0 hasta A

FIGURA No5.

ESFUERZO

(ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO)



El punto B representa a la fuerza producida de tensión por manipulación y es importante cuando se fractura o falla debido a la gran deformación del objetivo principal, la fuerza producida a los materiales ABS, cambia significativamente con grandes variaciones en las tasas de temperatura y de esfuerzo o ambas como se ilustra en la figura No6, ambas propiedades producidas de fuerza y módulo tangente varía directamente con los cambios en la temperatura el esfuerzo producido por los materiales ABS se encuentra generalmente en el rango de 2.5 -3.5%

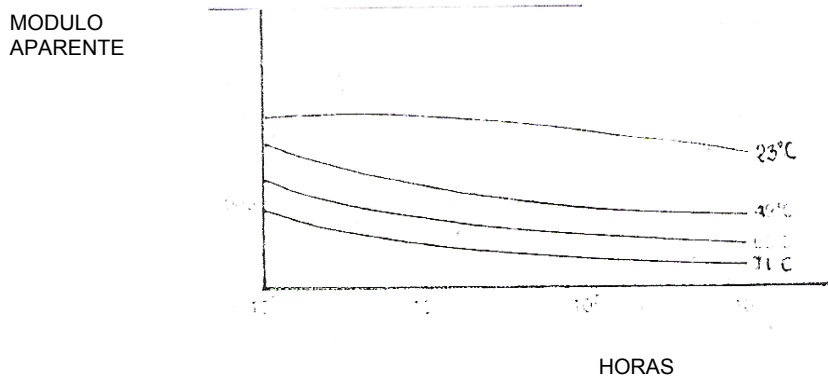
El comportamiento esperado de los materiales de ABS sometidos a esfuerzos excesivos, es muy similar al tratamiento de tensión.

2.2.2. DESLIZAMIENTO O RELAJACION POR ESFUERZO

El ABS como todos los otros plásticos esta sujeto al deslizamiento o relajación por esfuerzo. Bajo ciertas condiciones el deslizamiento se define, como la deformación de un material bajo carga constante o la relajación por esfuerzo, se refiere al decaimiento de tonicidad bajo esfuerzo constante, el grado al cual uno y otro fenómeno ocurren, dependen del medio ambiente, la magnitud y la duración de la carga o esfuerzo y las características y calidad del ABS.

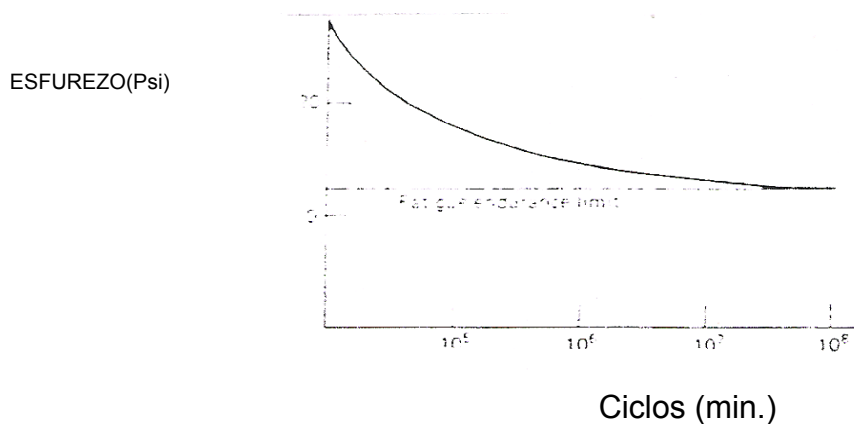
Estos datos de deslizamiento o relajación por esfuerzo, usualmente se presentan en término de módulos aparentes, como una función de la temperatura en los módulos aparentes del ABS, como en el grado de resistencia de alto impacto. El más alto nivel de resistencia de deslizamientos es dado por el material de calidad de alto calor (high Heat) en la Figura No.6 Módulos aparentes en ABS de alto impacto como una función de tiempo a varias temperaturas los datos están basados en las pruebas de deslizamiento de flexión con una carga estándar.

FIGURA No.6 MODULOS APARENTES



Los materiales de ABS exhiben una resistencia limitada a la fatiga, el cual es definido como el nivel de MPa a presión, la falla durante gran número de ciclos, un ejemplo ilustrado de límite de resistencia a la fatiga par un ABS de calidad alto impacto, se muestra en la figura No7. Generalmente los niveles de sometimiento a esfuerzo en aplicaciones de ABS donde una fatiga prolongada es un factor que debe ser limitado a un rango de 0.50-0.75%.

FIGURA No.7
RESISTENCIA A LA FATIGA



La curva muestra el límite de resistencia a la fatiga para un ABS de alto impacto la prueba fue conducida a 1800 ciclos min.

2.2.3 PROPIEDADES ELECTRICAS

El ABS tiene propiedades eléctricas que son regularmente constantes en un amplio rango de frecuencias y no se afectan por la temperatura o la humedad. Los valores reportados.

Tabla No.5 PROPIEDADES ELECTRICAS VALORES REPORTADOS

Fuerza dieléctrica 16-18 mV (400 -450 v mil)
Resistencia de acero de 50-90 s
Constante dieléctrica de 2.4 -3.3 sobre un rango de frecuencia de 60-10Hz.

2.2.4 PROPIEDADES TERMICAS

La distorsión por calor del ABS es generalmente reportada en términos de desempeño, basados en la prueba de deflexión por calor ASTM D648 los grados de calidad de uso general con temperaturas de deflexión por calor son desde 82 a 90°C a 1.8 MPa) 264 psi están disponibles, las calidades de alta temperatura superan a los 110°C los coeficientes de expansión térmica son principalmente una función del contenido de hule.

2.2.5 FLUJO DEL FLUIDO

Los factores que marcan el comportamiento de flujo de fundido son el dominio del hule grafeado, su fracción de peso, el radio de grafeo del hule, el tamaño de la partícula su distribución, la composición, el peso molecular y la distribución del peso molecular en la matriz, los aditivos, como lubricantes, estabilizadores cargas, pigmentos etc. Los componentes residuales del proceso de polimerización, la presencia del hule grafeado, incrementa la viscosidad, el efecto de viscosidad se incrementa con el decremento de las tasas de rompimiento. Incrementando el contenido de hule el comportamiento reológico del ABS, los componentes volátiles residuales, y lubricantes pueden funcionar como diluyentes.

2.2.6 BRILLO

Los plásticos ABS ofrecen amplias posibilidades estéticas. El brillo en la superficie varia en los terminados desde mate a 10% (garner) a alto brillo al 95%, los valores del brillo se determinan experimentalmente como una fracción de la luz incidente espectralmente reflejadas de una superficie pulida. Las medidas son conducidas a un ángulo específico. Partiendo de que la reflectancia, esta en función del ángulo de incidencia. El brillo es determinado por el número de interrupciones e irregularidades en una superficie de muestra y depende del de la calidad con que se moldea al final la pieza.

2.2.7 PROPIEDADES QUIMICAS

La reactividad del ABS es presencia de agentes químicos, fuerzas mecánicas, calor, oxígeno y luz son de sumo interés, debido a que tales condiciones pueden encontrarse durante el proceso o aplicación en medios ambientes diferentes.

2.2.8. RESISTENCIA QUIMICA

El término de resistencia química, se usa generalmente en un contexto de aplicaciones y se refiere a la resistencia del ABS a la acción de los solventes y la resistencia de cuarteamiento por esfuerzo, así como a la

reactividad química. El comportamiento del ABS puede ser indicado. Considerando los grupos funcionales presentes en el polímero. El carácter polar del grupo nitrilo, reduce la interacción del polímero con los solventes hidrocarburos, además el ABS es resistente al ataque de aceites minerales y vegetales, ceras y materiales relacionados comerciales. Una buena resistencia química, se da por el uso de un acrilonitrilo como monomero combinado con una absorción relativamente baja al agua, la absorción de agua para el ABS es -1% y alta resistencia al manchado, como muchos polímeros el ABS sufrirá de cuarteamiento cuando se pone en contacto con ciertos agentes químicos, bajo presión, la presencia de polibutadieno incrementa la susceptibilidad a oxidación, ácido nítrico concentrado, el ácido sulfúrico concentrado, ácido clorídrico y dióxido de azufre. El ABS es resistente a casi todos los inorgánicos incluyendo soluciones alcalinas diluidas. En aplicaciones actuales, el desempeño se determina por el nivel de esfuerzo, concentración media, temperatura y duración a la exposición a este mismo medio bajo condiciones de alto esfuerzo puede resultar en cuarteamiento, consecuentemente todos los medios que estarán en contacto con el producto propuesto deben ser evaluados bajo condiciones de uso anticipadamente.

La influencia del proceso en las propiedades, es determinada por las características del polímero base, condiciones de proceso y la presencia de aditivos en impurezas, incluyendo el agua absorbiendo las características del polímero base, están determinadas por el procedimiento de manufactura de emulsión específica, suspensión o polimerización en masa y por la composición de la resina. La luz UV provoca cambios químicos irreversibles en la mayoría de los polímeros, orgánicos la degradación es influenciada por la estructura química del polímero los efectos catalíticos, impurezas o aditivos, la presencia de películas o recubrimientos protectores, un factor estructural es el polibutadieno del ABS. La degradación de los materiales poliméricos iniciada térmicamente, en presencia de oxígeno, generalmente procede de un mecanismo auto catalítico en cadena de radicales libres los componentes presentes en el polímero de el ABS, los efectos de los aditivos y antioxidantes han demostrado mejorar sustancialmente la estabilidad oxidativa.

2.2 PROCESOS DE OBTENCION

2.3.1 POLIMERIZACION EN EMULSION

El proceso de emulsión envuelve una polimerización en dos pasos en la cual una es el sustrato látex de hule y la otra es el estireno y acrilonitrilo que son grafteados en el hule en una reacción por separado. El SAN(acrilonitrilo-estireno) formado en una segunda reacción es grafteada en el hule y el remanente en SAN libre, la proporción de SAN libre a SAN grafteado es controlada por la formulación y condiciones de operación un látex de SAN puede ser también polimerizado separadamente y mezclado con el látex de hule para añadir otro grado de control a la composición y estructura del producto.

VENTAJAS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION

Las reacciones corren a presión atmosférica

Reactores económicos y de diseño simple

Se pueden añadir diversos componentes a lo largo del proceso para mejorar las propiedades finales del producto.

Se pueden hacer cambios en las concentraciones de todos los componentes involucrados.

DESVENTAJAS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION

Los requerimientos de energía en los pasos de coagulación, lavados y secado son muy altos, sin embargo una adecuada recuperación de calor en el paso de secado es difícil debido a los grandes volúmenes de aire caliente requerido y el costo del equipo, los grandes volúmenes de agua utilizada en el proceso deben ser tratados antes de ser descargados.

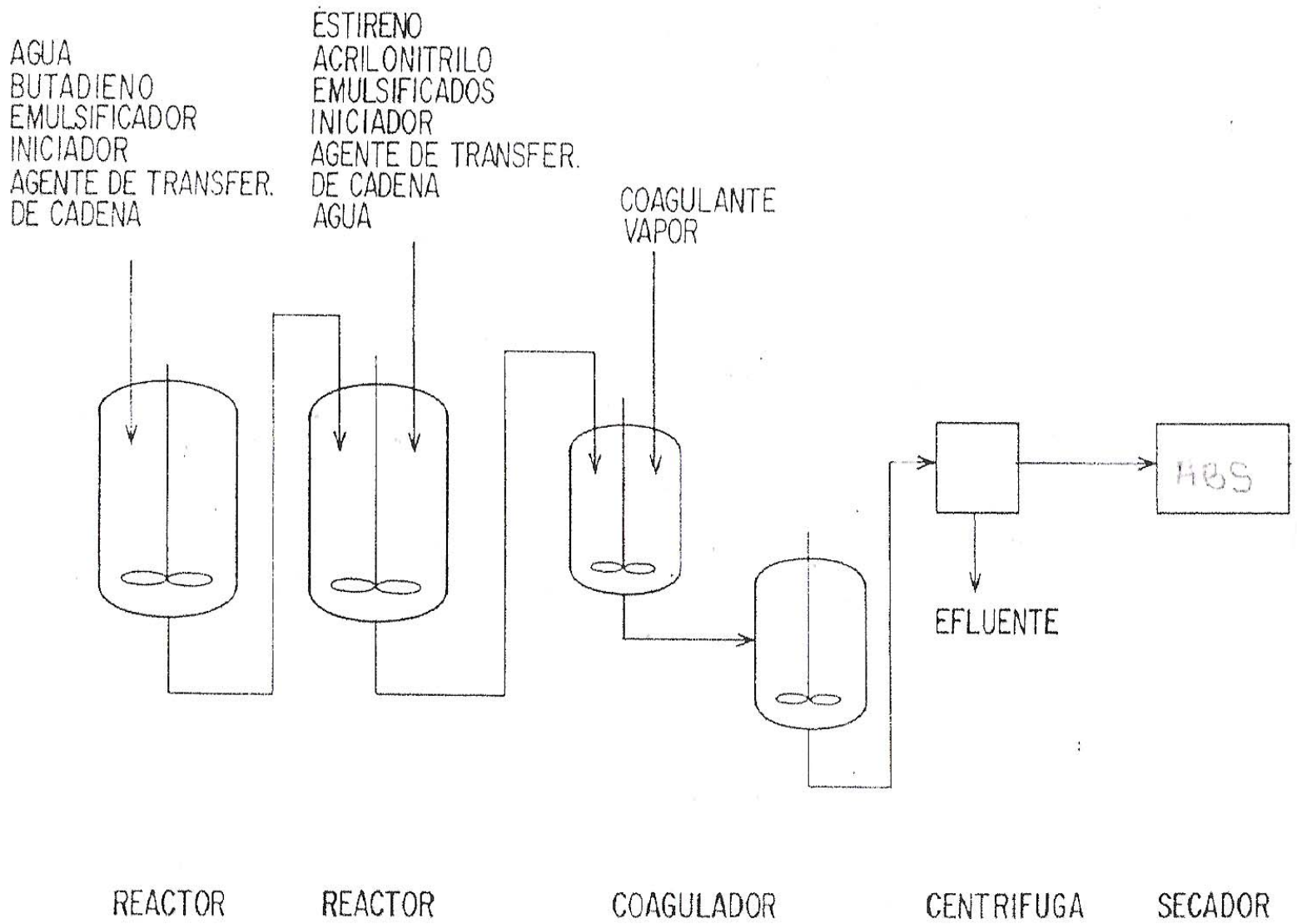


FIGURA No8. PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION

POLIBUTADIENO
ESTIRENO
ACRILONITRILO
INICIADOR
AGENTE DE TRANSFERENCIA
DE CADENA

AGENTE DE SUSPENSION
AGUA

AGUA PARA
LAVADO

AIRE
CALIENTE

GASES DE
VENTEO

PERLAS DE ABS

EFLUENTE

PREPOLIMERIZADOR

REACTOR
DE
SUSPENSION

TANQUE
DE
RETENCION

CENTRIFUGA

SECADOR

CICLON

FIGURA No9 PROCESO DE POLIMERIZACION EN SUSPENSION

2.3.3 POLIMERIZACION EN SUSENSION

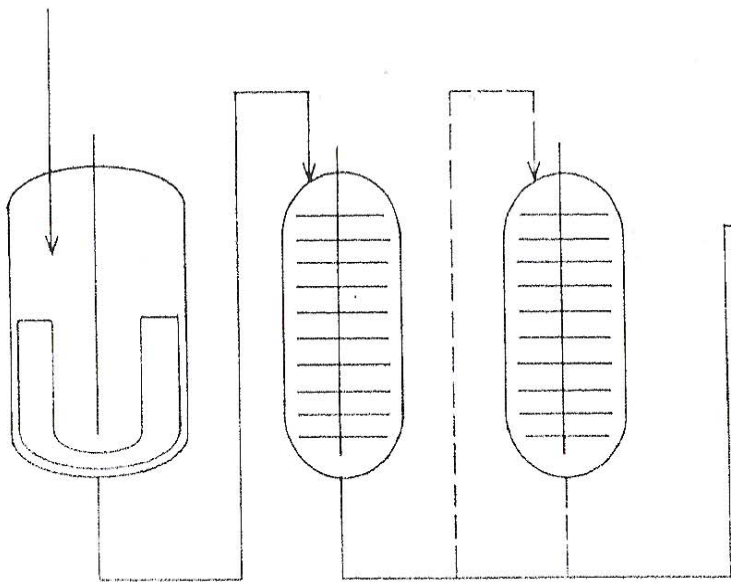
El proceso de suspensión es un proceso en dos partes en el cual un prepolímero polimerizado en masa se hace y la conversión se completa en la reacción de suspensión el 1,4 polibutadieno lineal polimerizado en solución con vehículo de contenido Cis, se usa comúnmente como componente de hule para el proceso es soluble en la mezcla del monómero SAN y hules SBR de doble bloque lineal se pueden también usar como componente de hule en estos productos. El polímero es cargado en un reactor de suspensión junto con el agua, el agente suspensor el iniciador y el agente de transferencia de cadena todo es cargado en el reactor inicialmente el polímero se añade próximo a las aspas del agitador para facilitar la formación y la dispersión de los glóbulos de polímero un iniciador y un agente de transferencia de cadena, también se añaden al reactor, el radio de prepolímero agua es por lo general de 1.2 a 5.4 un perfil predeterminado de temperatura es de entre 60-145°C y se mantiene a través del ciclo de reacción por un período de 4- 10 horas el contenido final de sólidos del producto residual es por lo general de 30 al 50% de glóbulos.

2.2.4 POLIMERIZACION EN MASA

En el proceso de masa de ABS, toda la polimerización se completa en un vehiculo que es un monómero-polímero, Un hule lineal de butadieno es disuelto en estireno y acrilonitrilo, y bombeado en prepolimerizador continuo un agente de transferencia de cadena como el mercaptano, terpinoleno o alfametil-estireno, se añaden generalmente con los monómeros para controlar el peso molecular un iniciador como el t-butil perbenzoato en comúnmente añadido a los monómeros pero puede se omitido, la reaccion es iniciada térmicamente los diluyentes como el etil-metil-cetona y etil-benceno son algunas veces añadidos para el control de la velocidad de fundido la conversión del monómero en el prepolimerizado e por lo general de 10 al 40% de partículas discretas de hule y estas se forman en el prepolimerizador debido a que el hule que entra no es soluble en SAN una agitación de alto rompimiento se requiere, para controlar el tamaño de partículas de hule.

El proceso en masa tiene varias ventajas sobre los procesos de emulsión y de suspensión estas, incluyen a los bajos requerimientos de energía y el proceso tiene un mínimo de utilización de agua, con lo cual se controlan los efluentes, por gasto de agua algunos de los productos producidos por este método pueden ser comercializados directamente eliminados los costos de mezclado cuando es necesario incluir algunos aditivos durante el proceso de polimerización la desventaja principal es el alto costo del equipo y la dificultad en el proceso para el manejo de los polímeros fundidos por ser altamente viscosos.

DILUYENTE
POLIBUTADIENO
ESTIRENO
ACRILONITRILO
INICIADOR
AGENTE DE TRANSFERENCIA
DE CADENA



REACTOR
PREPOLMERIZADOR

REACTORES
DE
POLIMERIZACION

DEVOLATILIZADOR

MONOMEROS
DILUYENTE

ABS
PELLETS

FIGURA No 10 PROCESO DE POLIMERIZACION EN MASA

2.3 PRODUCTORES

La capacidad instalada a nivel mundial en 2000 fue del orden de 3.4 millones de toneladas al año localizadas principalmente. Tabla No.6

TABLA No6 CAPACIDAD INSTALADA.

	CAPACIDAD INST.	%
ESTADOS UNIDOS	760	22
EUROPA	700	21
JAPON	595	18
ASIA Y PACIFICO	550	16
EUROPA DEL ESTE	450	13
LATINOAMERICA	215	6
CANADA	70	2
ORIENTE MEDIO Y AFRICA	52	2
TOTAL MUNDIAL	3392	100

2.4 EMPRESAS PRODUCTORA

La empresa productora de resinas ABS con mayor capacidad instalada a nivel mundial es actualmente General Electric. Monsanto y Daw Chemical. En México Industrias Resistol que tiene como linceciador a Monsanto .

Usos del ABS en el mercado, los sectores principales a nivel mundial son en orden decreciente electrodomésticos, Automotriz y aplicaciones en equipos eléctricos y electrónicos como equipos para oficina

**TABLA No.7
USOS DEL ABS EN EL MERCADO**

	CONSUMO (M TON)	%
AUTOMOTRIZ	112	22
ELECTRODOMESTICOS	98	20
COSTRUCCION (1)	73	15
ARTICULOS ELECTRICO		
ELECTRONICO (2)	62	12
LAMINA EXTRUIDA	59	12
JUGUETES Y RECREATIVOS	23	4
OTROS	74	15
TOTAL	501	100

(1) TUBERIA Y ACCESORIOS

(2) GABINETES DE EQUIPO PARA OFICINA

CAPITULO III

MEZCLAS Y ALEACIONES

3.0 ANTECEDENTES

Aunque las mezclas de polímeros (homopolímeros y copolímeros) cubren todavía un pequeña fracción del mercado de los Termoplásticos, sus venta a nivel mundial han experimentado un rápido crecimiento, las propiedades resultantes de estos materiales los hacen deseables como plásticos de ingeniería. Cubriendo aplicaciones que no tienen los plásticos de ingeniería virgen, inclusive sus grados modificados con fibra de vidrio y otros aditivos.

Las mezclas se producen comercialmente por algunas razones, la primera es el deseo de modificar las propiedades de un termoplástico para una aplicación específica, el mezclado de los polímeros en varias proporciones origina un amplio espectro de combinación de propiedades, si un polímero es menos caro que otro, el usuario paga por no más de una propiedad que se necesite finalmente. Una mezcla puede probarse, optimizarse y comercializarse mas rápidamente y con mayor probabilidad de éxito en comparación con un nuevo polímero con costos y riesgos altos.

Como ya se menciona existen mezclas y aleaciones en donde participan varios plásticos de ingeniería o bien aquellas en donde un plástico de ingeniería se mezcla con otro termoplástico. De cualquier forma las propiedades y precios de las mezclas pueden anticiparse de acuerdo a los materiales que en ella participa y a la vez estas características pueden seleccionarse para la aplicación variando las proporciones de los componentes dando por resultado materiales con buenas relaciones costo/desempeño.

Con respecto a su procesamiento, la mayor parte de los desarrollos en mezclas de polímeros se han realizado para ser transformadas mediante moldeo por inyección, extrusión o soplado, muchos de este trabajo se ha encaminado a mejorar las propiedades específicas, utilizando materiales de bajo costo (de acuerdo a los requerimientos del usuario).

Las mezclas se pueden realiza en una sola fase o en dos fases. En la mezclas de dos fases, pequeñas partículas de elastómeros (hule) se dispersan en otro polímero (fase continúa) dando por resultado mejor resistencia al uso, al calor, al impacto, cada fase puede componerse de homopolímeros, copolímeros o mezclas de polímeros miscibles, el tamaño y la distribución de las partículas de elastómero es una parte crítica. Además de que se requiere una buena adherencia dentro de la estructura. Se ha dirigido un gran esfuerzo hacia lograr la compatibilidad entre polímeros de difente fase.

En estos materiales, la resistencia al impacto y la temperatura de deflexión varían en forma significativa en la formulación la procesabilidad y el costo son las variables importantes.

Las propiedades de resistencia a la tensión, dureza, tenacidad y rigidez observan generalmente una variación menor, aunque para ciertas aplicaciones todas ellas deben mantenerse en un determinado nivel.

Las mezclas pueden ser modificadas posteriormente mediante la adición de “cargas” con fibras reforzantes que mejoran resistencia o dureza, no obstante que existen mezclas y aleaciones de plásticos muy especializadas, en esta tesis nos referiremos a aquellas que por su volumen en ventas abarcan parte importante del mercado automotriz como es el ABS/PC

3.1 OBTENCION

Con respecto a los procesos empleados para la producción de estos materiales, éstos pueden ser combinando los polímeros en forma líquida, en solución o en látex el proceso más comúnmente utilizado es el de forma líquida en donde existen algunas variaciones, los componentes pueden fundirse separadamente y luego someterse a un mezclado o bien mezclar en frío los pellets o chips y posteriormente fundir la mezcla, en la homogeneización de la mezcla se emplean aparatos como son los extrusores y mezcladores para obtener una composición uniforme de la masa fundida. Para la producción de las mezclas no existen limitaciones en su manufactura pues comúnmente se producen preparando una mezcla intermedia para después realizar la mezcla final.

3.2 PROPIEDADES

Los componentes de las mezclas pueden ser completamente miscibles con otros, pueden ser inmiscibles, o bien pueden ser parcialmente miscibles, en los dos últimos casos se forman dos fases en la mezcla líquida, muy a menudo, cada fase es una mezcla de dos o más polímeros.

La estructura del polímero, el peso molecular y su distribución son factores básicos que determinan sus propiedades, en las mezclas se puede lograr un balance adecuado entre las propiedades deseadas, para una aplicación en particular.

Las propiedades mecánicas de una mezcla de dos fases dependen generalmente de las características de la interfase, dado que ellas por ejemplo determinan la forma en que se distribuyen y transfieren los esfuerzos de una fase a otra. El área interfacial y la fuerza del enlace se ven afectadas por la forma en que fue hecha la mezcla del polímero.

3.3 MEZCLAS MISCIBLES

Estas mezclas también se denominan aleaciones de polímeros aunque este término puede ser confuso, más que nada porque el concepto de aleación se ha usado ampliamente en la industria metalúrgica para definir a la unión de

dos materiales que han cristalizado. Son raros los plásticos que puedan alcanzar este comportamiento.

Las cadenas de polímeros similares pueden formar mezclas miscibles, las cuales han permanecido en la tecnología de polímeros y en un sentido estricto casi todos los polímeros comerciales son mezclas de diferentes especies moleculares, aun los homopolímeros tiene cadenas de diferentes pesos moleculares y sus propiedades varían con la distribución del peso molecular.

Una mezcla de dos componentes miscibles, tienen una sola temperatura de transición al vidrio (Vítrea) (T_g) que es intermedia entre cada componente individual este parámetro marca la transición de un polímero de un estado de vidrio al estado plástico y puede emplearse para medir en cierto grado la miscibilidad de los componentes, aunque si éstos tienen las misma T_g entonces no se pueden sacar conclusiones considerando este parámetro.

3.3.1 MEZCLAS PARCIALMENTE MISCIBLES E INMISCIBLES.

Las mezclas heterogéneas son hechas de polímeros inmiscibles, que se agregan en distintas fase (continua y dispersa) cada una de ellas con T_g idéntica a la de los componentes individuales. En muchos casos los componentes son parcialmente miscibles y las temperaturas de transición al vidrio pueden cambiar de la cercanía a la T_g de un componente individual a la de otro.

Las mezclas inmiscibles tienden a separarse en dos fases, aunque en estado sólido este proceso es muy lento; si las dos fases se adhieren en forma estable, la mezcla se puede llamar compatible, aunque este no es un término que esté precisamente definido. Las mezclas compatibles de dos fases poseen buenas propiedades, las mezclas comerciales más usuales son de este tipo.

Por otro lado, a las mezclas de dos fases incompatibles les falta resistencia mecánica y poseen una apariencia estriada por lo que su utilidad es limitada algunos casos al adicionar un tercer componente que posea cierta miscibilidad con cada fase, a veces puede mejorar la resistencia interfacial y de esta forma compatibilizar la mezcla, en otras palabras un compatibilizador mantiene la mezcla unida. En general, se están destinando muchos recurso para producir mezclas miscibles con componentes incompatibles para alcanzar lo mejor de ambos polímeros sin embargo aun estos compatibilizadores son muy específicos y de alto costo lo cual no es aceptable por el mercado. Y se quedan a nivel investigación.

En las mezclas frecuentemente se alcanza el éxito, con la adición de algún agente estabilizador apropiado, este tipo de mezclas consiste en una fase continua (llamada matriz de polímero) y una fase sólida dispersa, si las dos fase se adhieren bien una a la otra son llamadas compatibles, aunque también

pueden coexistir dos fase continuas formando redes de polímeros interpenetrado.

3.3 MEZCLAS ABS

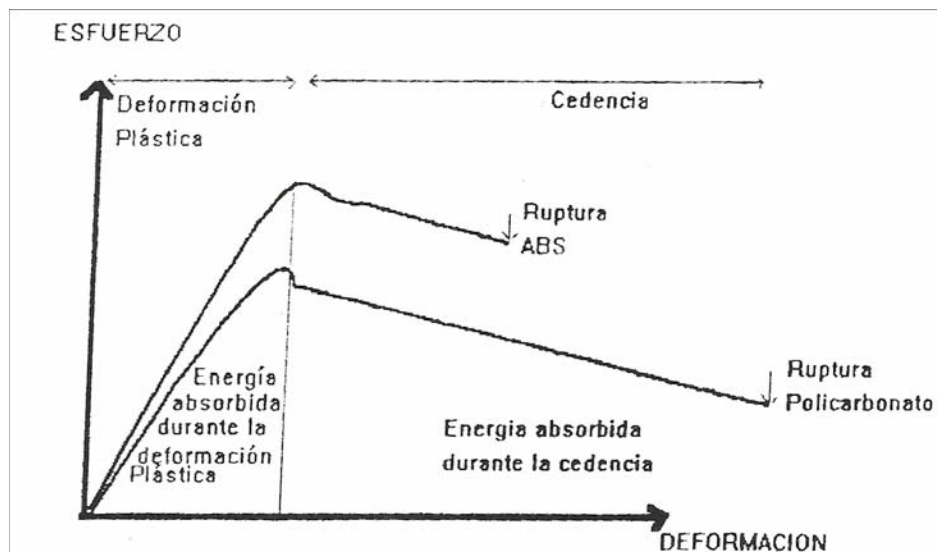
El ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) es una de las mezclas comerciales más antiguas de polímero multifase, consiste en una dispersión de partículas elastoméricas de polibutadieno en un copolímero rígido de estireno y acrilonitrilo este material se utiliza ampliamente debido a su compatibilidad y la ventaja de su bajo precio su relación costo /desempeño se encuentra el de gran volumen .

Las resinas ABS modificadas están hechas con un componente adicional a las tres iniciales, frecuentemente contienen metilmetacrilato (MMA) anhídrido maléico (MA) y algunos otros sustratos ahulados, las técnicas de producción de ABS son múltiples y están en función de las propiedades que se deseen del material final.

La estructura de esta resina esta estrechamente relacionada, con la forma en que el polímero se produce, aunque hasta la fecha no se ha encontrado una relación del efecto entre las propiedades y las condiciones de reaccion la producción de este tipo de materiales puede decirse que a ciencia cierta es un arte, los procedimientos de manufactura y las formulaciones son de carácter confidencial y aunque las patentes citan formulaciones generales se carece a menudo de detalles importantes. Las propiedades físicas, químicas, mecánicas de las resinas ABS dependen de los siguientes parámetros

- Pesos moleculares y su distribución tanto de las cadenas del polímero individual como de las cadenas del copolímero.
- Tamaño y distribución de las partículas de hule
- Proporciones de acrilonitrilo butadieno y estireno en cada una de las dos fase del polímero.
- Grados de injertado del copolímero SAN sobre la partícula de hule
- Grado de adhesión entre las partículas de hule y la matriz vítrea.
- Adición de modificadores a una o ambas fases.

FIGURA No. 11 FRACTURA ABS/PC



3.5 MEZCLAS DE POLICARBONATO

En los capítulos anteriores en donde se habló de las características de los componentes por separado se habló del policarbonato que lo hace ser uno de los plásticos de ingeniería más importantes. Sin embargo esta resina presenta algunas deficiencias entre las cuales se incluyen las siguientes.

-Dificultad en el procesado a causa de la viscosidad del producto fundido.

-Pérdida de la resistencia al impacto a temperaturas altas.

-Susceptibilidad a rompimiento particularmente en presencia de solventes orgánicos tales como la (gasolina)

-Reducción de la resistencia al impacto a bajas temperaturas

-Un costo relativamente alto (alrededor de 5.4 dólares/kg.)

Algunas de estas deficiencias se disminuyen mediante el uso de copolímeros o aditivos, varias familias de mezclas se han desarrollado para salvar los inconvenientes presentados por el policarbonato, manteniendo a la vez las bondades originales del mismo.

3.6 MEZCLAS DE ABS/PC (Acrilonitrilo-butadieno-estireno)/(policarbonato)

Borg-Warner, empresa líder en la producción de resinas ABS, fue la primera empresa que lanzó a la venta en USA las mezclas PC/ABS en 1964 mientras que en Alemania esto sucedió hasta 1977 cuando Bayer a través de su empresa subsidiaria Movía obtuvo licencia de Borg-warner para introducir la mezcla bajo el nombre comercial de BAYBLEND, el otro producto de USA se comercializa con el nombre de CYCLOLOY aunque en 1985 reintrodujo una nueva serie de mezclas que denominó PROLOY. Las mezclas de MOBAY tienen contenidos altos de PC, mientras que los PROLOY predominan el ABS como se mencionó en la sección anterior las resinas ABS están formadas por una estructura de copolímero acrilonitrilo-estireno, en la que se dispersa el poli butadieno esta estructura está fuertemente unida a este sustrato y resulta mecánicamente compatible con el policarbonato, aunque no son miscibles.

3.6.1 MISCIBILIDAD DE ABS/PC

Como se estableció antes el polímero ABS es un sistema de dos fases del copolímero de estireno. Acrilonitrilo (SAN) como una fase continua y el poli butadieno como una fase menor dispersa debido a las interacciones entre el policarbonato y SAN se cree que son factores importantes para determinar la miscibilidad el contenido de acrilonitrilo en el SAN tiene una fuerte influencia en las interacciones con el PC esto podría ser útil en la optimización del comportamiento de los productos ABS/PC la evaluación de la miscibilidad de las mezclas de ABS/PC pueden ser consideradas desde la miscibilidad del copolímero Estireno-acrilonitrilo (SAN) en policarbonatos usando el método de parámetros de solubilidad, el resultado de una evaluación con SAN puede ser extendido al ABS con tolerancia por la presencia del polibutadieno..

Estas mezclas pueden ser completamente miscibles, cuando el contenido de acrilonitrilo y del SAN está dentro del rango aproximado de 9-28% en peso el mejor resultado ocurre al 30%

3.7 PROPIEDADES MEZCLAS ABS/PC

Las propiedades de la mezcla resultantes son intermedias entre las del ABS y PC original. La mezcla debe verse como un medio para incrementar el desempeño de los plásticos ABS de manera que se convierta en un terpolímero más competitivo, en general las propiedades de la mezcla dependen de las cantidades relativas de los componentes agregados, así como de las características del ABS utilizado

El acrilonitrilo (A) es el principal componente para la resistencia química y estabilidad ambiental,

El componente (B) tiene las características de rigidez del caucho

El estireno (S) ofrece el brillo y facilidad en el procesado y ventajas económicas

PC ofrece la resistencia al calor, la temperatura y al impacto

Estudios sobre las propiedades de las mezclas ABS/PC han sido reportados en la literatura, sus propiedades no solo se relacionan con la composición de los componentes constitutivos, sino también son afectados por la miscibilidad de los componentes, la morfología, la reología y la historia del proceso de las mezclas, algunas propiedades muestra un comportamiento anómalo con la composición, muchas cuestiones permanecen concerniente a la relación entre procesamiento y propiedades.

3.7.1 PROPIEDADES TÉRMICAS

El investigador KEITS ET AL encontró que la resistencia térmica efectiva de los polímeros estirenicos, incluyendo al ABS pueden ser significativamente mejorada

La mezcla amorfa de PC y ABS son creadas, con temperaturas de deflexión con rangos entre 150°C del PC y 90°C del ABS las mezclas comerciales ABS/PC cubren un rango entre 110°C a los 130°C

La temperatura de distorsión por calor para las mezclas ABS/PC se incrementa en proporción al contenido de policarbonato y tratando de hacer un balance de las propiedades que se desean obtener en la pieza final tomando siempre en cuenta que la tecnología actual permite una mejor compatibilidad de los polímeros mediante algunos aditivos que en su caso se debe tomar en cuenta pues el costo beneficio, pues técnicamente es posible sin embargo tal vez no rentable por el momento.

3.7.2 PROPIEDADES MECANICAS

Las propiedades mecánicas de las mezclas ABS/PC, muestran tendencias similares de composición tanto para extrusión como para moldeo por inyección de partes aunque los valores absolutos de ciertas propiedades difieren como modulo y fuerza son esencialmente aditivos, pero la elongación de tensión al rompimiento, tiene un mínimo muy pronunciado, cuando es puesto en el mismo plano contra la composición de la mezcla la Fuerza de impacto Izod permanece cercana a la del ABS puro. Arriba del 50% de Policarbonato. Por lo tanto las propiedades dinámicas mecánicas, muestran un óptimo desempeño a la misma composición, y es donde entra en juego las propiedades finales de la mezcla que se desea obtener, sacrificando la mejor respuesta de otras.

3.7.3. PROPIEDADES DE IMPACTO

Las aleaciones comerciales ABS/PC, tiene una fuerza de impacto Izod a temperatura ambiente de alrededor de 10.5 lb./in utilizando grados comerciales de ABS/PC la fuerza de impacto con un contenido de policarbonato de 90% es mejor que la de los componentes puros que es de (4 lb./in y de 6 lb./in) respectivamente, lo que demuestra que la mezcla aumenta su resistencia al impacto efectivamente pero la adición de policarbonato con este fin puede ocasionar algunos problemas de procesado por lo que se debe tener cuidado y no perder de vista el resultado que se desea obtener.

3.7.4. ESTABILIDAD AMBIENTAL

Las mezclas ABS/PC tienen buena estabilidad dimensional, incluso bajo peso, muestran solo ligeros cambios de dimensión dentro de un amplio rango de temperaturas, sin embargo, los continuos y altos esfuerzos y tensiones pueden resultar en una deformación de tipo agrietamiento, la estabilidad a la luz y al ambiente en la mezcla es parecida a la del ABS e inferior a la de otros grados de PC.

3.7.5. PROPIEDADES MISCELANEAS

La resistencia a los químicos, se determina por los componentes de las mezclas de acuerdo a esto las mezclas ABS/PC no son aptas para productos de uso prolongado en agua caliente o soluciones acuosas por encima de los 50°C pero pueden ser utilizadas en productos de vida corta a temperaturas mas bajas las mezclas se hinchan o se disuelven parcialmente por compuestos aromáticos, cetonas, esterres e hidrocarburos.

Las mezclas ABS/PC tienen buenas propiedades aislantes a la electricidad, solo son afectados por fluctuación de temperatura o absorción de humedad, existen mezclas con retardo a la flama, con fibra de vidrio reforzada etc.

Las mezclas pueden ser procesadas por técnicas convencionales como el moldeo por extrusión, inyección laminado, también la adhesión de la espuma rígida de poliuretanos y adhesivos es buena.

Por todo lo antes mencionado las mezclas ABS/PC son de interés principal para el área de polímeros técnicos de Industrias Resistol ya que como fabricantes de una de las dos materias primas principales involucradas, encontraría el óptimo con nuestros materiales es lo que motiva este estudio a desarrollar a partir de una mezcla de ABS/PC un plástico de ingeniería con las condiciones y propiedades finales que se detallan en el capítulo IV.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.0 GENERALIDADES

El objetivo principal de este estudio fue desarrollar, una mezcla ABS/PC hecha en México por Industrias Resistol con una materia prima nacional obteniendo, propiedades funcionales tales como una resistencia al impacto Izod y una temperatura de deflexión bajo carga que la conviertan en un plástico de ingeniería, las propiedades se detallan a continuación.

1) PROPIEDADES DE IMPACTO:

Una resistencia al impacto Izod de 4 lbft. / in como mínimo (prueba de impacto Izod sobre el espécimen rasurado de ½ X ½") ASTM d 256-88.

2) PROPIEDADES TERMICAS:

Una Temperatura de deflexión bajo carga (HDT) sobre especímenes de ½ X ½" a una presión de 264psi) de 93°C.

Para ello se estudió el efecto de diferentes variables de formulación y distintas condiciones de operación sobre las propiedades funcionales de las mezclas ABS/PC (propiedades térmicas y de impacto principalmente).

En particular se estudió la influencia que tienes sobre las propiedades de las mezclas ABS/PC lo siguiente:

- 1.- El peso molecular de la fase SAN
- 2.- El contenido de policarbonato
- 3.- La temperatura de moldeo.

4.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES

El este trabajo, se siguió el protocolo experimental ilustrado en la figura No.12 para la formulación y evaluación de cada una de la aleaciones ABS/PC estudiadas las condiciones experimentales que se siguieron en cada una de las etapas de dicho protocolo se detallan a continuación

FIGURA No.11

PROTOCOLO EXPERIMENTAL

INICIO

**MEZCLADO
ABS/ PC / ADITIVOS**

E X T R U S I O N

S E C A D O

M O L D E O

CARACTERIZACION

PROPIEDADES FINALES

F I N

4.2. REACTIVOS Y MATERIALES UTILIZADOS

Se utilizaron para este estudio resinas ABS manufacturadas por Industrias Resistol S.A. (Lechería Edo. México) estas resinas se formularon con 3 componentes.

- 1.- Una copolímero de SAN (estireno-acrilonitrilo)
- 2.- Un terpolímero ABS (estireno-acrilonitrilo-butadieno) tamaño de partícula 0.2 nanómetros.
- 3.- Un terpolímero de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) tamaño de partícula de 1.5 micras.
- 4.- Un policarbonato de alto peso molecular.

Las resinas SAN varían en cuanto a su peso molecular y el contenido de acrilonitrilo en el copolímero, en este estudio se utilizaron 3 tipos de alrededor del 30% pero de peso molecular muy distinto. SAN25 SAN87 y SAN88 sus propiedades químicas, físicas y mecánicas se enuncian en la tabla No.8

TABLA No 8
PROPIEDADES DE LAS RESINAS SAN

NOMBRE	SAN25	SAN87	SAN88
Mnx10 ³	52017	47443	67254
Mnx10 ³	114727	129830	208914
POLIDISPERSIDAD	2.21	2.74	3.11
% ACRILONITILO	25-30	25-30	25-30
VISCOSIDAD ESP	.04	0.495	0.738

El policarbonato utilizado pertenece a la empresa japonesa con nombre comercial Panlite 346, en la formulación se incluyen además un paquete de lubricantes y antioxidantes no revelados por cuestión de secrecia.

Se hicieron un total de 18 experimentos, basados en experiencias anteriores y moldeando cada uno de los materiales así obtenidos a dos diferentes temperaturas (200 y 230°C) las formulaciones se detallan en la tabla No.9 como se puede ver se vario únicamente el contenido de policarbonato en la mezcla de (20,25 , 30%) en peso base polímero total y el tipo de resina SAN todos los demás componentes se utilizaron siempre en una misma proporción.

TABLA No.9
FORMULACIONES UTILIZADAS EN ESTE ESTUDIO

CVE	SAN25	SAN87	SAN88	ABS1	ABS2	PC
8820	0	0	48	24	14	20
8720	0	48	0	24	14	20
2520	48	0	0	24	14	20
8825	0	0	37	24	14	25
8725	0	37	0	24	14	25
8825	37	0	0	24	14	25
8830	0	0	32	24	14	30
8730	0	32	0	24	14	30
2530	32	0	0	24	14	30

ADITIVOS 2.3

* TODAS LAS CANTIDADES SE INDICAN EN (PESO)

4.2. CONDICIONES DE MEZCLADO

Debidamente pesadas en un balanza analítica las cantidades específicas de cada componente en la formulación. Todas las materias primas se mezclaron en un mezclador intensivo (papermainer) para homogeneizar perfectamente la mezcla materiales sólidos y lograr una buena impregnación por los aditivos líquidos.

Los materiales así obtenidos se procesaron en un extrusor de doble husillo marca Werner and Pfeider modelo zsk-30 esta extrusora tiene una capacidad nominal de 25-30 kg/hr.

Condiciones de operación durante la extrusión de las mezclas ABS/PC

TEMPERATURA	ZONA 1	300°C
	ZONA 2	320°C
	ZONA 3	330°C
	ZONA 4	340°C
	ZONA 5	350°C
	ZONA 6	360°C
TEMPERATURA POLIMERO FUNDIDO		365°C
VELOCIDAD DE ROTACION DE LOS HUSILLOS		280rpm's
PRESION EN EL CABEZAL DEL DADO		700 psi
TORQUE TOTAL PERMISIBLE POR EL MOTOR		60%
VELOCIDAD DE ALIMENTACION DE LA MEZCLA		29Kg/hr

4.3.CONDICIONES DE SECADO Y MOLDEO

El policarbonato tiene un carácter fuertemente higroscópico, por lo tanto la presencia de agua en el proceso de moldeo afecta negativamente, las propiedades en general de la mezcla, por ello es indispensable someter las mezclas a un proceso de secado antes de ser procesadas ya sea extrusión o moldeo por inyección en este estudio todas las mezclas ABS/PC una vez extruidas, fueron secadas durante 2 hr. A 110°C en un secador de charolas de convección forzada de aire caliente marca CAISA.

Para el moldeo, se utilizó una máquina de inyección marca NegriBossi (leesona latinoamericana) modelo NB)= de 150 Toneladas de cierre en el molde las condiciones de moldeo bajo las cuales se corrieron las mezclas se muestran abajo.

Condiciones de operación de la maquina de moldeo por inyección	
PRESION DE INYECCION	1400psi
CICLO TOTAL DE MOLDEO	70 seg.
TIEMPO DE INYECCION	35seg
TIEMPO DE RECALQUE	2seg
TIEMPO DE ENFRIAMIENTO	33seg
PRESION DE RECALQUE	2 psi
TEMPERATURA DE INYECCION Z1,2,3	200-230
VELOCIDAD DE INYECCIÓN	RAPIDA
VOLUMEN DE LLENADO	TOTAL

A las mezclas así moldeadas de cada experimento se les determinaron diferentes propiedades reológicas, mecánicas térmicas y de impacto para conocer su funcionalidad como plástico de ingeniería, las pruebas se explican a continuación y los resultados de estas se analizan en el capítulo V

4.4. METODOS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES Y PROPIEDADES

4.4.1 RESISTENCIA AL IMPACTO.

La resistencia al impacto se expresa como la energía requerida por unidad de distancia para propagar el estímulo a lo largo del espécimen, la fractura producida por el impacto de un péndulo de peso conocido.

La resistencia al impacto se determinó mediante una prueba de impacto unidireccional denominada impacto Izod sobre especímenes moldeadas de ½ X ½ pulgada de ancho por ½" pulgada de espesor, y también en especímenes de 1/8" de espesor, respectivamente de acuerdo con la norma ASTM 256-88 en un impactómetro de marca Tinius Osen

4.4.2. INDICE DE FLUÍDEZ EN FUNDIDO

El índice de fluidez en fundido (melt flow index FMI), Indica como la masa de inmaterial fluye por unidad de tiempo a través de un orificio a una temperatura dada, bajo el efecto de una presión conocida. Se determinó de acuerdo con la norma ASTM en un plastómetro en nuestro caso se determino el FMI condición "1" definida en la norma ASTM que especifica una temperatura de 200°C y una carga de 5Kg. En el aparato llamado plastómetro.

4.4.3. RESISTENCIA A LA TEMPERATURA

La resistencia a la temperatura o resistencia térmica Es expresada como la temperatura a la cual el material se reblandece hasta el punto de permitir que una carga mecánica dada. Se cuantificó mediante la determinación de la llamada temperatura de deflexión o reblandecimiento bajo carga mecánica de nominada HDT (Herat distorsión temperture) o DTIL (reflexion temperatura Ander load) de acuerdo a la norma ASTM 648-82 en un aparato de análisis térmico marca Tinius Olsen esta prueba se realizo sobre especímenes moldeados de ½ " de ancho y ½" de espesor. (en nuestro caso un peso equivalente a una presión de 256psi) asta que se produzca en el espécimen

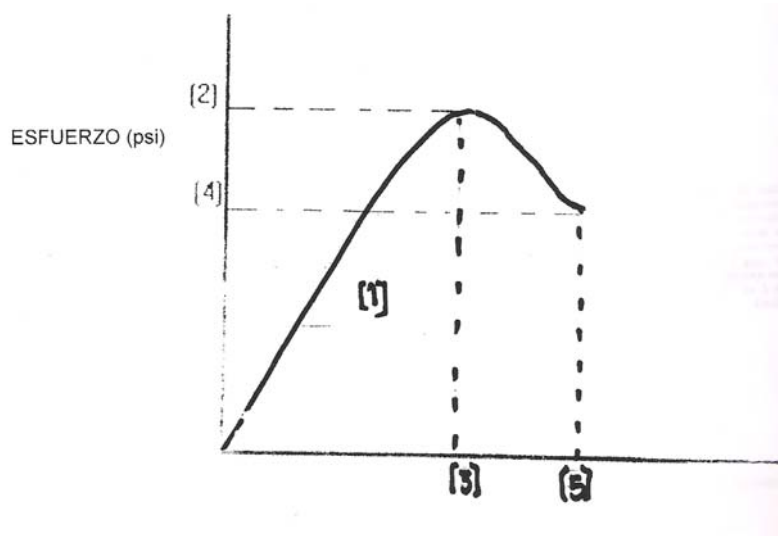
una deformación o deflexión de 3mm medida con un micrómetro de alta precisión.

4.4.4. PROPIEDADES MECANICAS

Las propiedades mecánicas se cuantifican mediante una prueba de tensión o tracción a que se someten los especímenes previamente moldeados para determinar de acuerdo a la norma ASTM D-790 D-638 en un tensiómetro marca Zwick. Los diferentes parámetros mecánicos de la curva de esfuerzos contra deformación tales como (1) el módulo de tensión (2) la tensión o resistencia a la tensión (3) la tensión a la ruptura (4) la deformación al ceder (5) la deformación a la ruptura.

FIGURA No. 12
PROPIEDADES MECANICAS

ESFUERZO (psi)



DEFORMACION
% DE LA LONGITUD
INICIAL DEL ESPE-
CIMEN.

CAPITULO V

ANALISIS DE RESULTADOS

5.0 PROPIEDADES REOLOGICAS

Como se puede observar en las gráficas 1,2 y 3 el índice de fluidez al estados fundido de las diferentes mezclas ABS/PC varía considerablemente en función del peso molecular de la fase SAN del ABS esto es lógico si tenemos en cuenta que este copolímero es el componente mayoritario en todas las mezclas (68.5%) en la mezcla con 20 % de PC, (63.5%) en la mezcla con 25% PC y en la mezcla con 30% PC es de (58.5%).

Como es de esperarse el efecto del peso molécula de la fase SAN en la mezcla es mayor. Así el índice de fluidez aumenta 5 veces al reducirse el peso molecular peso promedio (M_w) del SAN de 210,000 a 120,000 cuando la mezcla contiene un 68.5% de SAN (gráfica 1). En cambio la misma reducción en peso molecular produce solamente un aumento solo 4 veces en el índice de fluidez en el caso de la mezcla con 63.5% de SAN (gráfica 2) y alrededor de 3.5 veces por la mezcla de 58.5%(gráfica 15).

Por otra parte, aunque el número de datos en cada curva es muy limitado se observa claramente que el comportamiento de índice de fluidez al aumentar el peso molecular no es lineal (graficas 1,2,3) lo mismo se aprecia en las gráficas (4,5,16) en la que se presenta la influencia del peso molecular del SAN sobre el melt index rheometrics(MIR) de cada mezcla. El (MIR) es una medida de la fuerza que es necesaria aplicar, a una temperatura dada, para lograr hacer fluir un plástico) estos resultados son medidas puntuales por lo tanto tienen un comportamiento, nuevamente no lineal como se aprecia en las graficas.

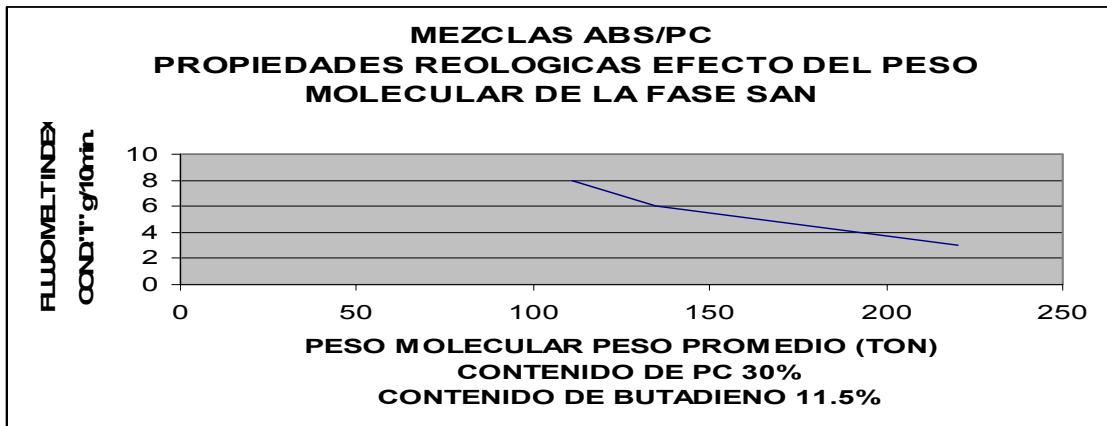
La influencia del contenido de policarbonato en la mezcla ABS/PC como se puede apreciar en la (gráfica 7) sobre el índice de fluidez en los rangos estudiados (20,25y 30%) de PC es relativamente pequeña de hecho esta variable tiene un efecto mucho menor comparándolo con el efecto del peso molecular de la fase SAN.

Es importante hacer notar también que la influencia de la concentración de PC es diferente según el peso molecular del SAN con que se haya formulado la mezcla en el caso del SAN25 (M_w 120,00) el índice de fluidez se redujo de 10 a 8 gr./10 minutos al aumentar la concentración de policarbonato de 20 a 30% esto representa una reducción de 20% en la fluidez de la aleación en el caso del SAN88(M_w . 210,000) el índice de fluidez de la mezcla aumenta de 2 a 2.4 gr./10 minutos al variar el contenido de PC de 20 a 30% esto representa un aumento de 20% en la fluidez de la mezcla lo cual es lógico ya que en este caso el componente menos viscoso de la aleación es el PC.

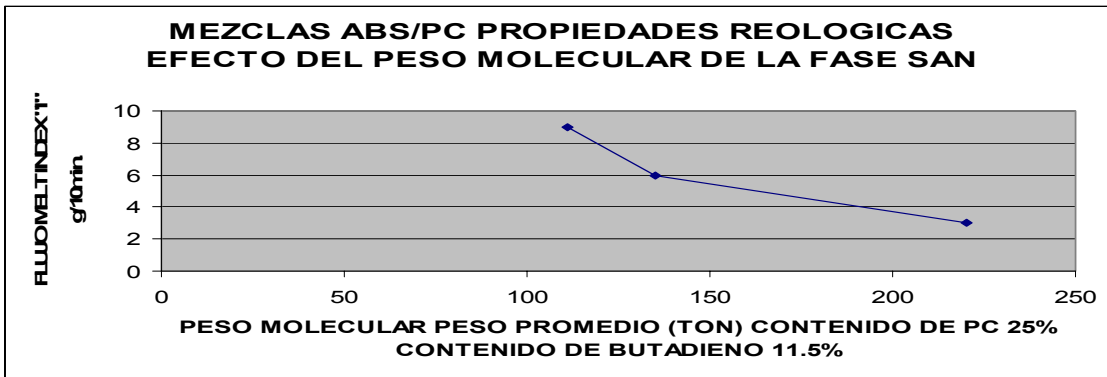
El comportamiento de las aleaciones con SAN87 es intermedio entre las tendencias mostradas.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los reportados por Deanin y Chu (ref. 4.1) De la Universidad de Lowell, Massachussets en 1996 ellos mezcla 2 tipos diferentes de ABS con un mismo tipo de PC y los resultados de

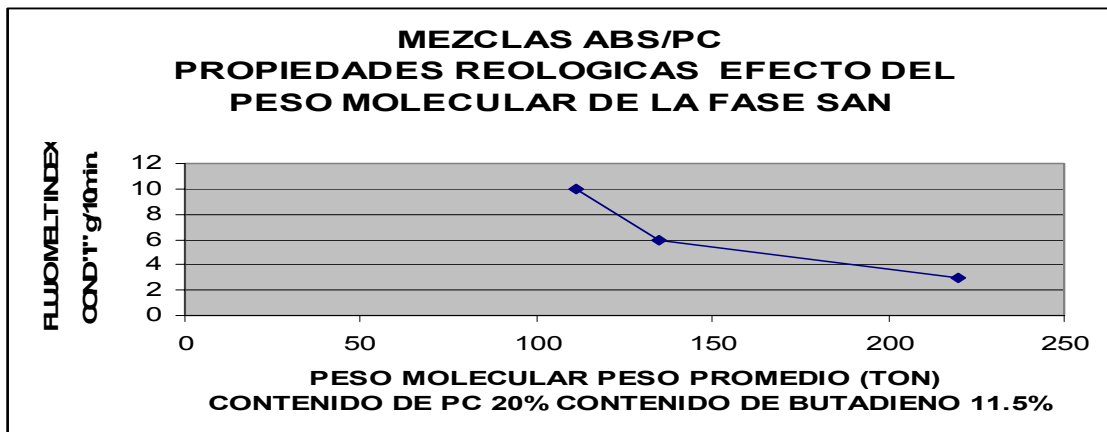
GRAFICA No.1



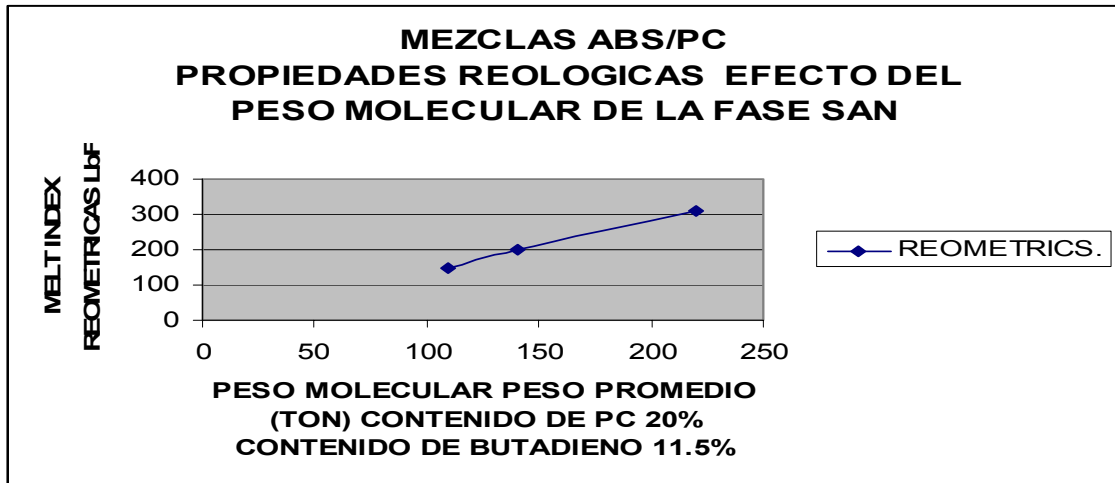
GRAFICA No.2



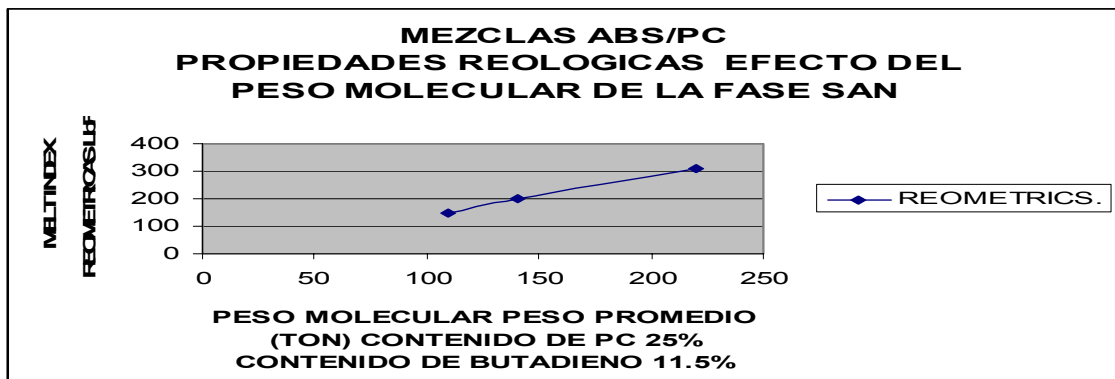
GRAFICA No.3



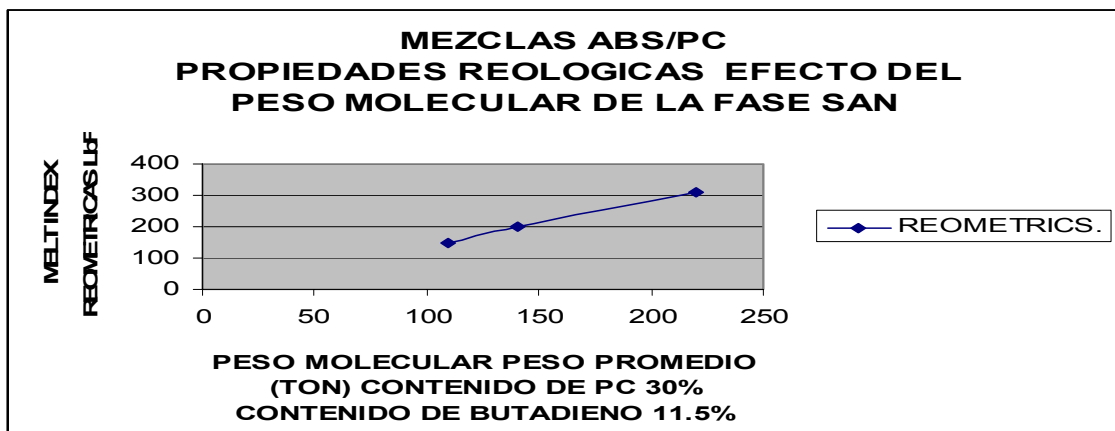
GRAFINA No.4



GRAFICA No.5



GRAFICA No.6



Ellos muestran una tendencia muy similar a los de este estudio en el caso del ABS de alta fluidez (12gr/10mim) estos autores encuentran que el aumento de policarbonato la fluidez de la mezcla disminuye en este caso el PC es el componente de menor fluidez.

5.1 PROPIEDADES DE IMPACTO

Como se puede observar claramente en las gráficas 7,8,9 (Impacto Izod en especímenes de 1/2" X 1/2" ranurados). o en las gráficas 10,11 y 12 (Impacto Izod sin ranura) la resistencia al impacto de la mezcla ABS/PC es siempre una función creciente del peso molecular del copolímero SAN con el que se formule el ABS. En todos los caso sin excepción los mejores resultados de impacto se obtiene con el SAN88 cuyo peso moléculas peso promedio es de aproximadamente 210,000 (es decir, 210Kg/gmol).

Este resultado es perfectamente comparable como se ha reportado ampliamente en la literatura (ref. 4,2 5,3 y 4,4) la ductibilidad intrínseca de polímero aumenta conforme se incrementa su peso molecular.

Según se puede apreciar en las gráficas 13 y 14 , nuestros resultados demuestran que la resistencia a la propagación en la fractura de las mezclas ABS/PC aumenta conforme se incrementa el contenido de PC. Estos resultados son sumamente importantes y pueden explicar el comportamiento singular del policarbonato que aunque tiene una baja energía de deformación plástica durante la fractura en comparación con el ABS, presente una enorme capacidad e almacenamiento de energía por unidad de volumen al momento de cadencia (Uy), lo que limita drásticamente la propagación de la fractura al momento del impacto (ref.4.2) como se advierte en la siguiente la siguiente grafica.

En otras palabras, el PC aunque absorbe menos energía al deformarse plásticamente por efecto de la fractura puede absorber una enorme cantidad de energía durante la cadencia.

En el caso del impacto Izod sin ranura, como se puede apreciar en la grafica No.10 esta, en primer lugar, la considerable dispersión de los resultados obtenidos. Esto es muy frecuente en la prueba de especímenes no rasurados, debido a que la presencia de minúsculos defectos en la superficie o en el interior del espécimen tales como burbujas de aire, partículas de polvo fisuras o grietas o cualquier otra irregularidad pueden proporcionar la fractura del material.

En segundo término también el hecho de que nuestros resultados no muestran una influencia clara del contenido de policarbonato sobre la resistencia al impacto en especímenes no ranurados En el caso del SAN88 aparentemente, la ductilidad disminuye al incrementar la concentración del PC, pero no es el caso del SAN87 y el SAN25, que muestran un comportamiento totalmente distinto (ver gráfica 12)

Sin embargo a pesar de la aparente contradicción de estos resultados con los de las pruebas con especímenes rasurados los resultados pueden interpretarse satisfactoriamente si se tiene en cuenta el significado físico de cada prueba.

En la prueba de impacto Izod con ranura lo que se pretende es cuantificar la resistencia del material a la propagación de la fractura. En la prueba de impacto Izod sin ranura se busca determinar la resistencia a la iniciación de la fractura.

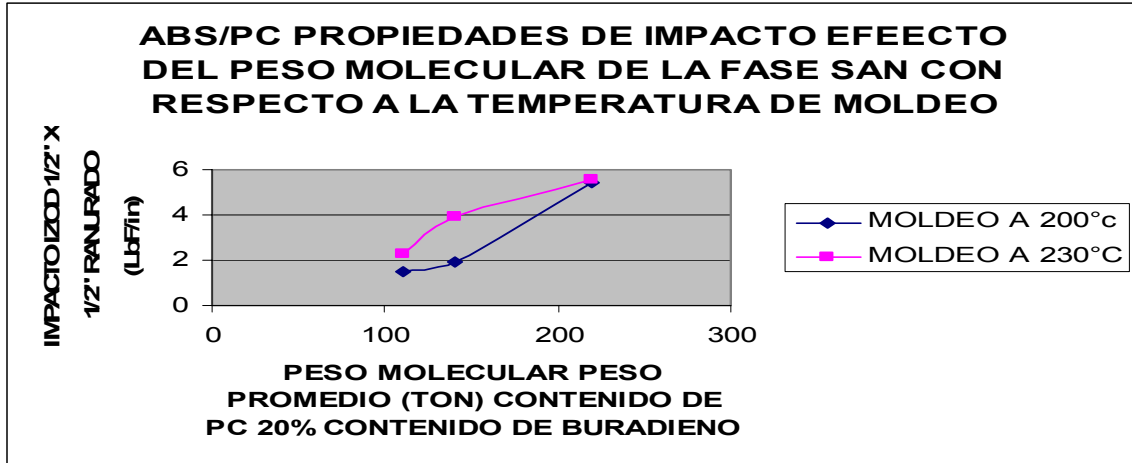
Como ya se discutió anteriormente el policarbonato puede absorber mucha de la energía proveniente del impacto una vez después del punto de cadencia lo que lo hace un material extremadamente resistente a la propagación de las fracturas, pero debido a su baja capacidad de disipación de energía por deformación plástica es al mismo tiempo un material menos resistente a la iniciación de las fracturas que el ABS es por ello probablemente que en la gráfica No. 9 no se ve una tendencia clara de resistencia al impacto Izod sin ranura al aumentar el contenido de PC en la mezcla.

En la gráfica No.25 vemos que las mezclas con SAN88 tiene una resistencia al impacto Izod en especímenes recurados $\frac{1}{2}$ " X $\frac{1}{8}$ que fluctúa entre 5 y 7.5 lbft /in con contenidos de PC que van de 20 a 30% en cambio contrastando los resultados con los de Deamin y Chu reportan valores equivalentes, utilizando la resina ABS (HI)(alto impacto) solamente en Mezclas con contenidos de PC mucho mayores (entre el 30 y 35% en el caso de la resina ABS (EP) (fácil procesado). Estos autores alcanzan, valores comparables de impacto solamente cuando utilizan concentración de PC superiores al 60%.

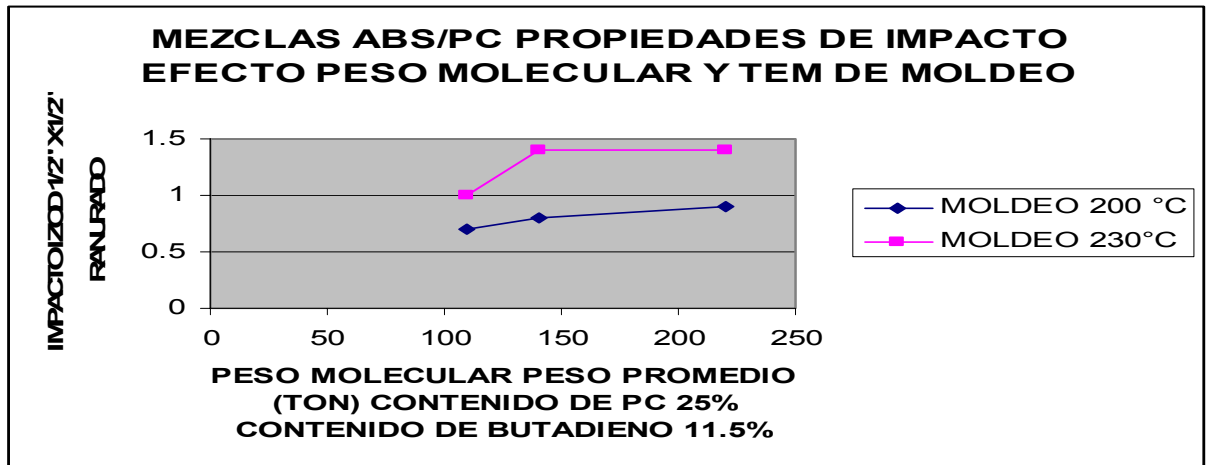
Las excelentes propiedades de resistencia al impacto de nuestras Mezclas se ponen de manifiesto en forma más clara aun si observamos que los valores de impacto Izod para especímenes rasurados obtenidos con el SAN de menor peso molecular SAN25 son prácticamente idéntico a los reportados por Deamin y Chu en el mismo rango de concentración de PC (20 -30%).

Dado que en ninguno de los dos estudios se recurrió al uso de compatibilizantes externos, tales como derivados orgánicos de silicio ni tampoco copolímeros bloque o por injerto (ref. 5.6) la compatibilidad de las aleaciones obtenidas en uno y otro caso se debe únicamente a la afinidad termodinámica de las fases ABS y PC.

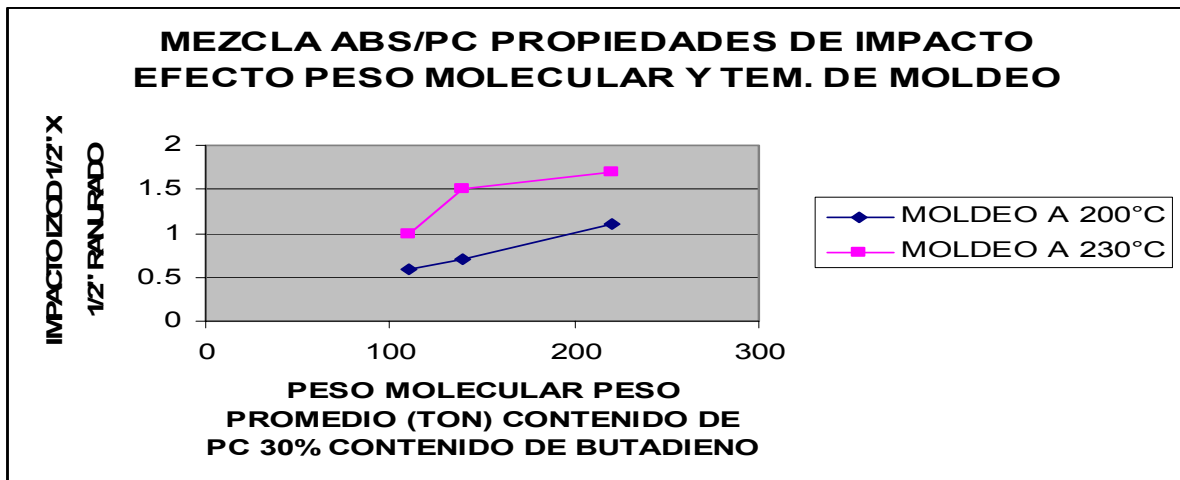
GRAFICA No.7



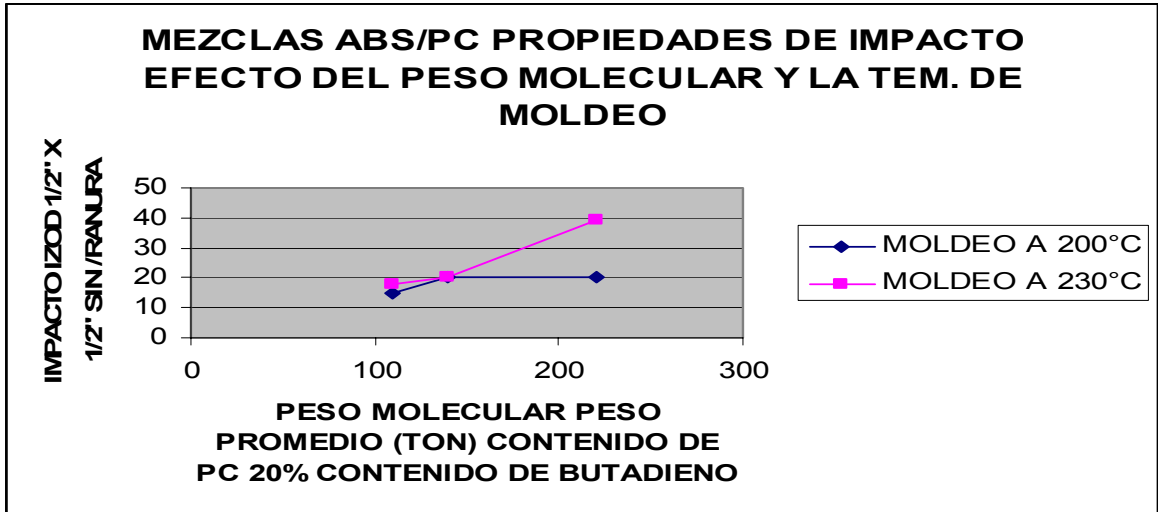
GRAFICA No.8



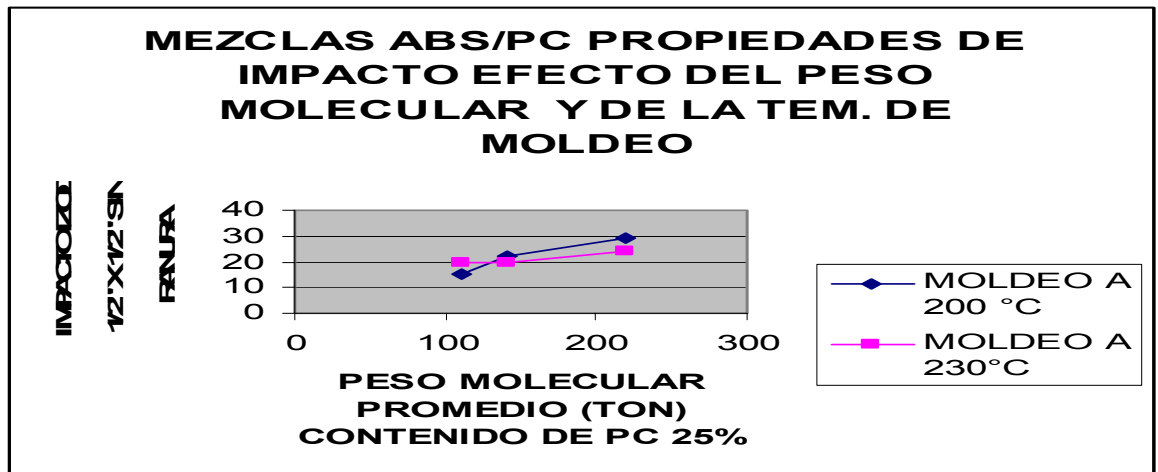
GRAFICA No.9



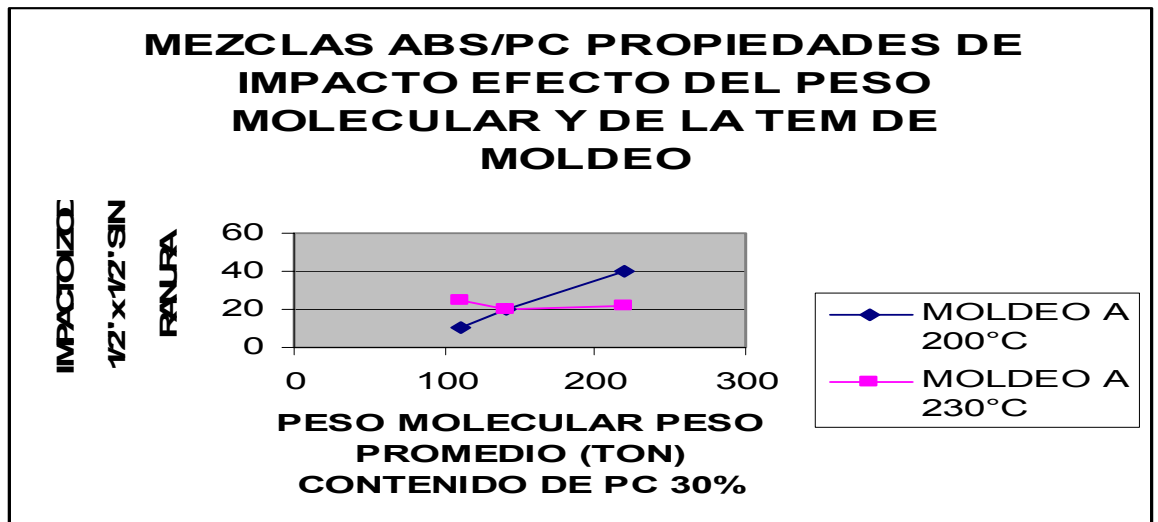
GRAFICA No.10



GRAFICA No. 11



GRAFICA No.12



Como la fase elastomérica (polibutadieno) es de hecho incompatible tanto con el SAN como con el policarbonato, y por lo tanto, el polibutadieno se dispersa dentro de la matriz termoplástico en forma de pequeñas partículas

esféricas, la compatibilidad de la mezcla penderá únicamente las interacciones específicas entre las fases PC y SAN.

Cuando comparamos los dos estudios ambos policarbonatos son químicamente idénticos, de no ser así los resultados sería diferentes debido a los grupos funcionales terminales que alterasen su compatibilidad con el SAN, tales como fenoles o cloruros aromáticos (ref.4.6) lo cual parece poco probable ya que los PC funcionalizados han alcanzado escasa relevancia industrial, por lo tanto la única variable que pudiera modificar la afinidad química de ambas fase es el contenido de acrilonitrilo en la fase SAN.

Gracias a su polaridad, las resinas SAN son compatibles con diferentes polímeros polares, en particular aquellos que cambian grupos funcionales de tipo éster y de tipo carboxilo, tales como las polilactonas, el PC y el PMMA (ref.4.7)

La polaridad de los copolímeros SAN depende fuertemente de su contenido de acrilonitrilo y por lo tanto el parámetro de solubilidad de estas resinas varia considerablemente en función de sus composición (ref.5.8) Por lo tanto, variaciones en el contenido de acrilonitrilo en el SAN pueden afectar dramáticamente la compatibilidad entre el ABS y el PC y afectando por lo tanto las propiedades de impacto.

Es posible que las resinas utilizadas por Deamin y Chu tengan contenidos de acrilonitrilo inferiores a el 30% en tal caso dichas resinas serían menos polares que las de Resistol y en consecuencia menos compatibles con el PC en todo caso sea cual fuese el origen que tenga la mejor compatibilidad de nuestras mezclas, el efecto sobre la resistencia al impacto es considerable, especialmente si se tiene en cuenta que en nuestro estudio se utilizó un PC de menor peso que el que emplearon Ellos y el peso molecular es una variable con mayor influencia sobre la resistencia a la fractura en los PC (ref. 4.6)

5.1.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE MOLDEO SOBRE LA RESISTENCIA AL IMPACTO

Como se observa en las gráficas es muy sensible a variaciones la temperatura de moldeo. La degradación termo-oxidativa que sufre la fracción elastomérica del ABS a temperaturas elevadas debe tomarse en cuenta. De hecho en todos los casos, sin excepción los especímenes moldeados a 200°C mostraron propiedades de resistencia a la fractura muy superiores a los moldeados a 230°C este comportamiento tiene dos posibles causas la primera de ellas es la degradación térmica-oxidativa, perdiendo con esto la posibilidad de ser un buen modificador de impacto (ref. 4.2 y 4.9). Debe tenerse en cuenta que por el efecto de la fricción dentro del husillo la temperatura real es aproximadamente entre uno 15 a 20 °C más de la temperatura nominal lo que hace que los materiales estén expuestos a un ataque mayor por efecto de la temperatura. Por otra parte la orientación de el materia en el espécimen moldeado se reduce conforme se incrementa la temperatura de fundido del material (Ref. 4.10) y que en consecuencia disminuye la resistencia a la fractura de los especímenes moldeados a otras temperaturas al no existir una orientación preferencial de las macromoléculas en la dirección del flujo durante el llenado del molde.

5.2 PROPIEDADES TERMICAS

5.2.1 INFLUENCIA DEL PM DE LA FASE SAN DEL ABS

Como se puede observar en las gráficas 13,14 y 15 la temperatura de deflexión bajo carga (HDT) de las mezclas ABS/PC varía significativamente con el peso molecular de la fase SAN del ABS.

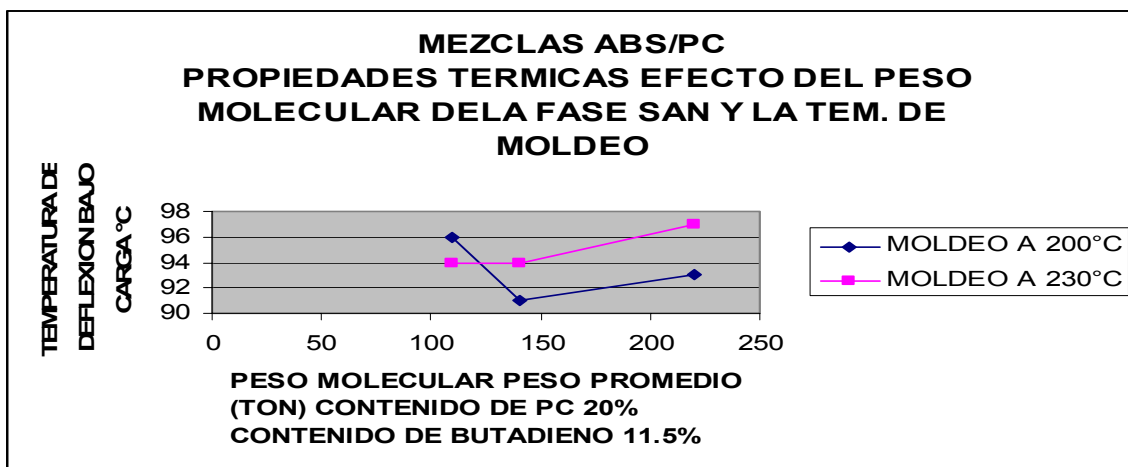
Este resultado es lógico, teniendo en cuenta que esta propiedad, que es una medida de la temperatura de reblandecimiento del polímero, está relacionada directamente con la temperatura de transición al vidrio (vítrea T_g) del sistema.

La temperatura de transición vítrea de un polímero representa el punto en el cual las macromoléculas han adquirido un nivel suficiente de energía interna como para pasar de un arreglo ordenado (cristalino o semicristalino) a un estado amorfo.

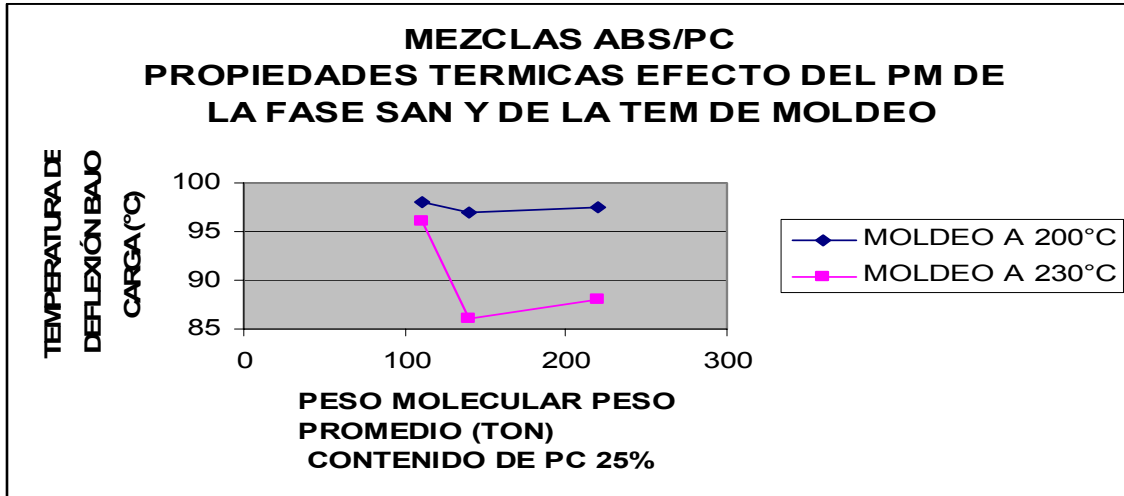
Como es de esperarse, la temperatura de transición vítrea depende esencialmente de la movilidad de las macromoléculas. Es por ello que además del grado de reticulación del polímero su peso molecular determina, en gran medida, a que temperatura ocurre esta transición. A mayor peso molecular, la movilidad de la macromolécula se dificulta y por lo tanto se requiere una mayor cantidad de energía es decir (una temperatura más elevada) para lograr la transición al estado amorfo.

Esto explica el aumento observando en la temperatura de deflexión bajo carga de las mezclas ABS/PC al incrementar el peso molecular de la fase SAN que es el componente mayoritario en todas las mezclas.

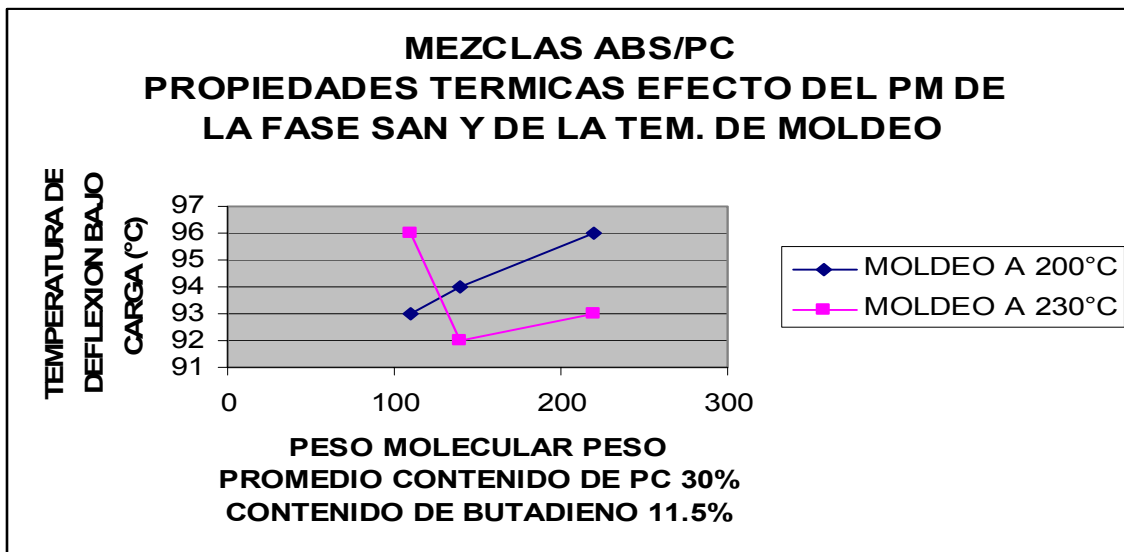
Cabe aclarar, sin embargo, que este cambio es relativamente de poca magnitud, y no representa, en ningún caso, un incremento de mas de 3°C en la HDT de la mezcla al aumentar el peso molécul de 120kg/gmol (SAN25) a 210kg/gmol (SAN88), como se puede apreciar en las graficas 13,14 y15 GRAFICA No13.



GRAFICA No.14



GRAFICA No.15



5.2.2 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DEL POLICARBONATO EN LA MEZCLA

En la gráfica 16 se presentan los resultados obtenidos en lo relativo a la influencia del contenido de PC sobre la resistencia a la temperatura de la mezcla ABS/PC

Según se observa en esta gráfica en el rango de concentraciones estudiado en este trabajo (20, 25 y 30%) en peso de PC no hay una influencia realmente decisiva de la concentración de PC sobre el comportamiento térmico de la mezcla.

TABLA No 10
VALORES REPORTADOS DE H D T

%	°C
20	111.55
25	113.74
30	115.97

Estos resultados se ven sorprendentemente ya que el objetivo se ha alcanzado tomando en cuenta el hecho que uno de los principales usos de las mezclas ABS/PC es precisamente la obtención de resinas termoplásticas con un buen balance de propiedades térmicas y de impacto.

Pues si se considera que la resina de PC la resistencia a la temperatura es en valores típicos entre 131 y 133°C (ref. 4,5 y 4.11) con una temperatura de transición vítrea del orden de 150°C (ref.4.6) y los valores típicos de las resinas ABS son hablando de HDT de 85°C y una Tg (transición vítrea) de 103°C.

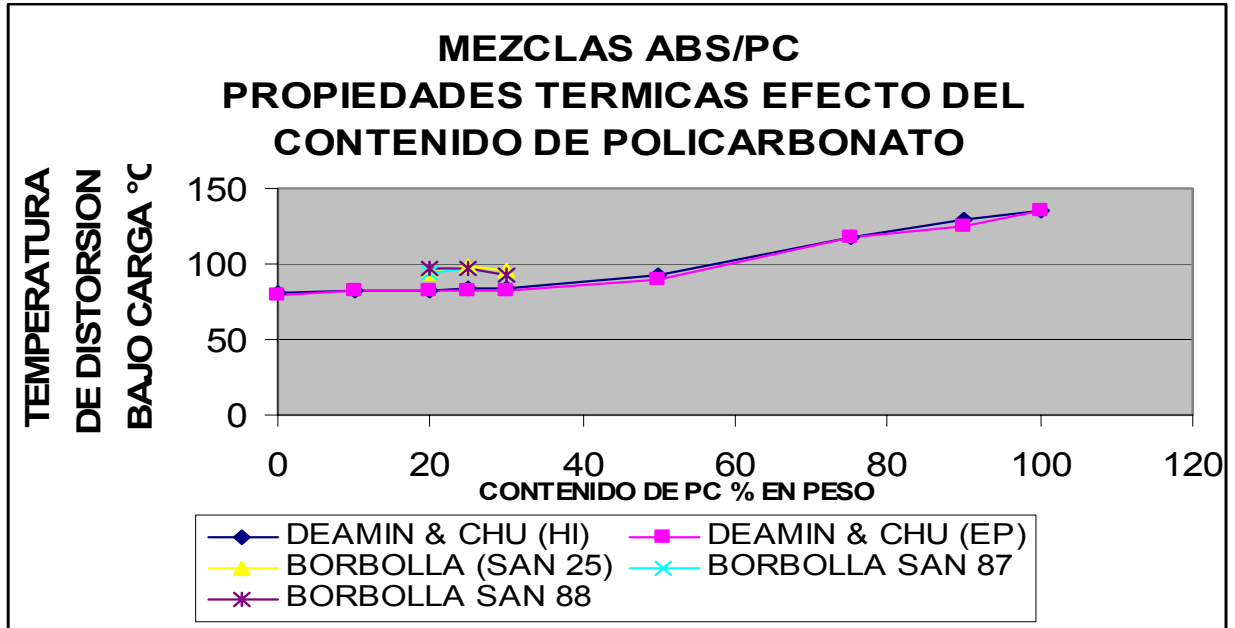
Sin embargo estos resultados aun cuando son lógicos, debemos tomar en cuenta que los valores reportados de HDT obtenidos en este estudio con las tres resinas SAN de Resistol muestran un componente errático conforme se incrementa la concertación de PC.

Se puede observar en la gráfica16 que la mezclas formuladas por Deamin y Chu también muestran poco incremento HDT en función al nivel de PC en la región de (20 a 30%) con esto podemos apoyarnos en la literatura en donde vienen reportadas las temperaturas de transición vítrea y cuando se encuentran variaciones en un rango de composición tan estrecho no pueden ser mayores a los 5°C como se observa en la siguiente tabla.

TABLA No 11
TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA DE LAS MEZCLAS ABS/PC EN FUNSION AL PC

%PC	%HDT	Tg °C
20	80	111.6
25	75	113.7
30	70	116.0

GRAFICA No.16



Estos cálculos se hicieron mediante la regla de mezclado de Fox , ecuación empírica aunque un tanto simplista, ya que muchas mezclas poliméricas se desvían significativamente, del comportamiento ideal implicado en esta ecuación demuestra que efectivamente no es posible esperar incrementos superiores a los obtenidos en este estudio en la HDT de las mezclas ABS/PC al incrementar la concentración de PC de 20 al 30%.

Los datos experimentales se ajustan bastante bien a las predicciones teóricas, la ecuación de Fox predice un incremento en la Tg de aproximadamente 5°C al aumentar el nivel de PC de 20 a 30% los datos de Deamin y Chu indican una variación de alrededor de 3.3°C de la HDT de las aleaciones por cada 10% de aumento en el contenido de PC en la mezcla para mezclas con menos de 50% de PC nuestros resultados por ultimo indican también una variación del orden de 3-4°C en HDT de las mezclas al aumentar el nivel de PC de 20 a 30% dentro del considerable margen de error de nuestras mediciones.

Una conclusión evidente del análisis comparativo de nuestros resultados con los de Deamin y Chu (ver gráfica 16) es que a pesar de la dispersión de nuestros resultados las mezclas ABS/PC formuladas en este estudio muestran una mayor resistencia térmica. En el mismo rango de composición (20-30%) nuestras mezclas tienen una temperatura de deflexión bajo carga de menos de 5°C más elevada que las suyas que es un diferencia importante en aplicaciones de ingeniería sobre todo en el moldeo de partes automotrices.

La explicación de estas diferencias pudiera buscarse, en los distintos métodos de preparación de los especímenes de prueba, puede también argumentarse, como ya se discutió en el caso de los resultados de impacto, que las mezclas tienen una mejor compatibilidad.

5.1.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE MOLDEO

Aunque a este respecto, la tendencia de nuestros resultados es algo errática, aparentemente los materiales moldeados a 200°C tienen mejor resistencia a la temperatura que los inyectados a 230°C

Dado que la HDT de los termoplásticos compuestos por varias fases es una propiedad que depende principalmente de la naturaleza de la fase continua (termoplástico) esto puede explicar los resultados observados en este estudio: probablemente en el rango de peso molecular estudiado (120-210 kg /gmol). las propiedades mecánicas de las resinas SAN no dependen ya de su peso molecular

5.3. PROPIEDADES MECANICAS

5.3.1 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE POLICARBONATO EN LA MEZCLA

Como ya se discutió el PC tiene una gran capacidad de absorción y disipación de energía después de la cadencia. Esta propiedad le confiere además de una excelente resistencia a la propagación de las fracturas, un comportamiento mecánico muy peculiar de hecho la curva de deformación contra esfuerzo indica una elevada rigidez la resistencia a la tensión en el punto de cadencia alcanza valores altos.

Estos valores corresponden a polímeros rígidos, típicamente de hecho el SAN lo es ya que no soporta grandes deformaciones como tensión, tracción su capacidad de elongación en el punto de ruptura no rebasa 3% el policarbonato en cambio a pesar de su considerable rigidez que se pone de manifiesto por los valores elevados de sus módulos en tensión (333,500psi) y en flexión (319,000psi) tiene una sorprendente capacidad de elongación de hecho esta capacidad de deformación se manifiesta después de la cadencia (que ocurre típicamente a pequeñas deformaciones de orden de 7-8% y el material es capaz de alargarse hasta en un 12% antes de romperse según la literatura (ref5.x).

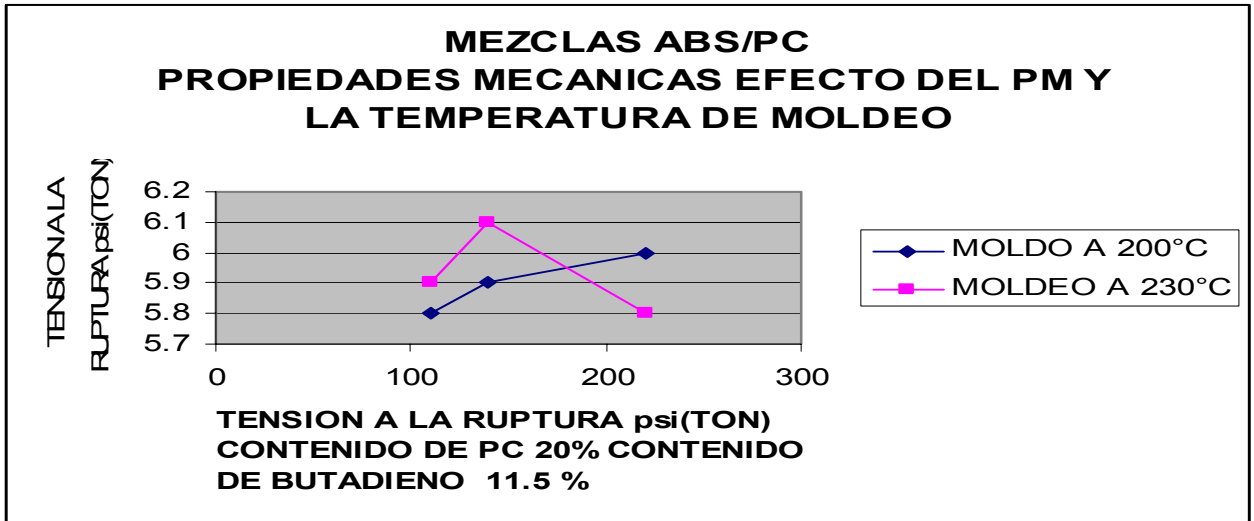
El PC por lo tanto cambia la elevada rigidez de un plástico rígido con la excepcional capacidad de deformación propia de un elastómero. A la luz de estas consideraciones los resultados obtenidos en este estudio en lo referente a la influencia del contenido de PC sobre las propiedades mecánicas de las mezclas ABS/PC son los esperados así por ejemplo se observa que la rigidez de las mezclas aumenta al incrementar el contenido de PC (gráfica 17 aunque debido al estrecho rango de concentración el PC estudiado de (20-30%) este aumento en la resistencia a la tensión no es tan significativo como en un contenido mayor de PC en un rango de (>50%).

Esta tendencia se explica porque la tensión al ceder del policarbonato es mayor que la del SAN y por lo tanto, conforme se va enriqueciendo la mezcla en PC aumenta la rigidez.

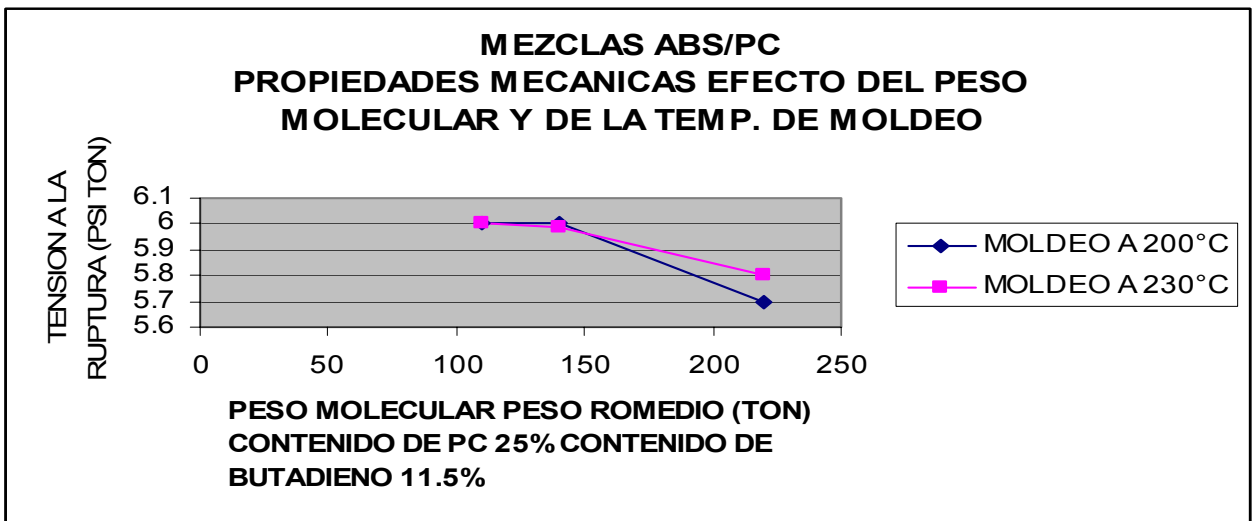
Del mismo modo, la capacidad de deformación del PC en el punto de cedencia (7-8%) es superior a la del SAN (2-3%), por lo que es lógico suponer que las mezclas ABS/PC tendrán una mayor capacidad de elongación conforme mayor sea la proporción de PC con que hayan sido formuladas, y esto es exactamente lo que se observa en la (gráfica 22) en esta figura nuevamente aunque la influencia de esta variable parece insignificante si se compara con los cambios reportados en la literatura. Por lo tanto, una vez más existen razones

para suponer que la diferencia de propiedades en el caso de las mecánicas entre las mezclas de Deamin y Chu se deben esencialmente a diferencias en el contenido de acrilonitrilo entre las resinas SAN empleadas.

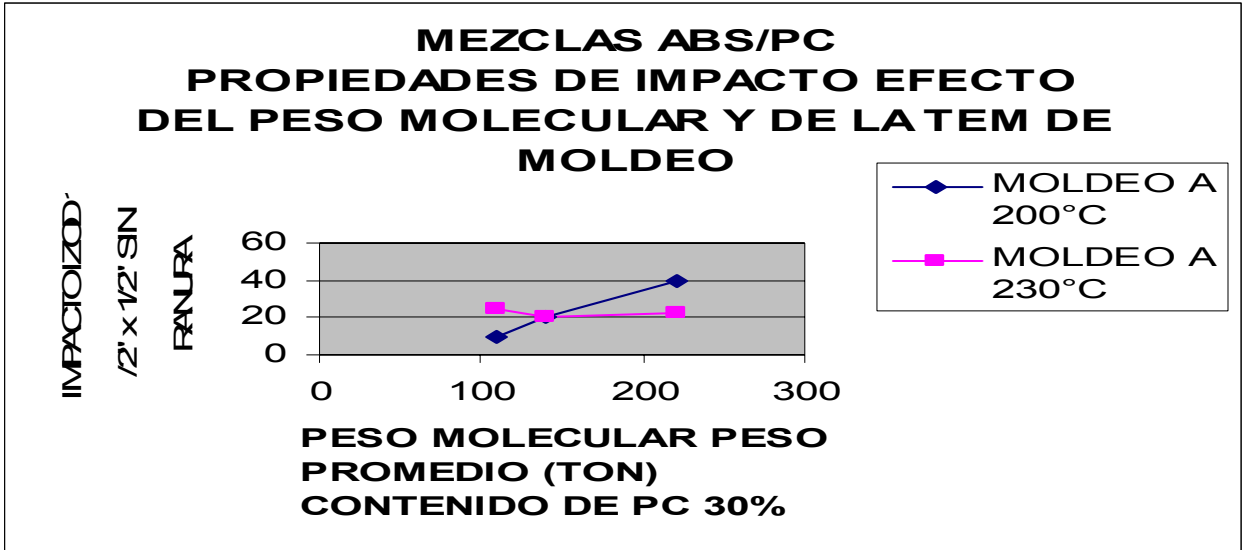
GRAFICA No17



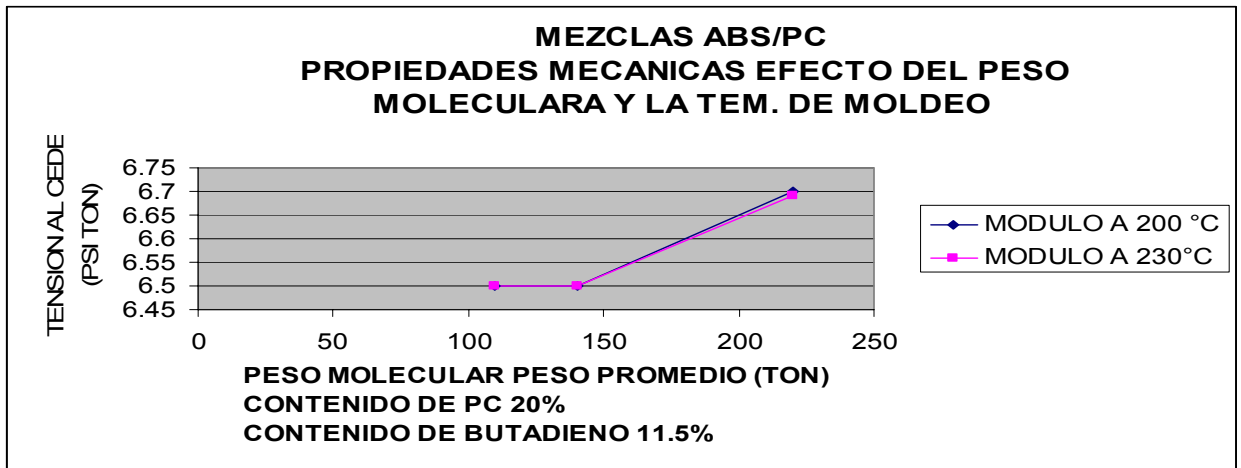
GRAFICA No 18



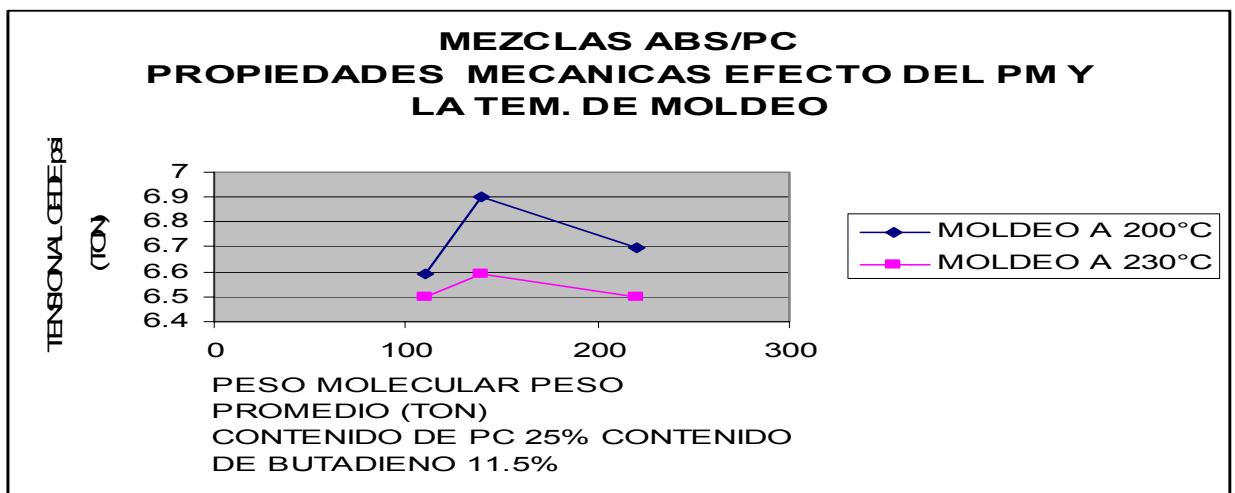
GRAFICA No19



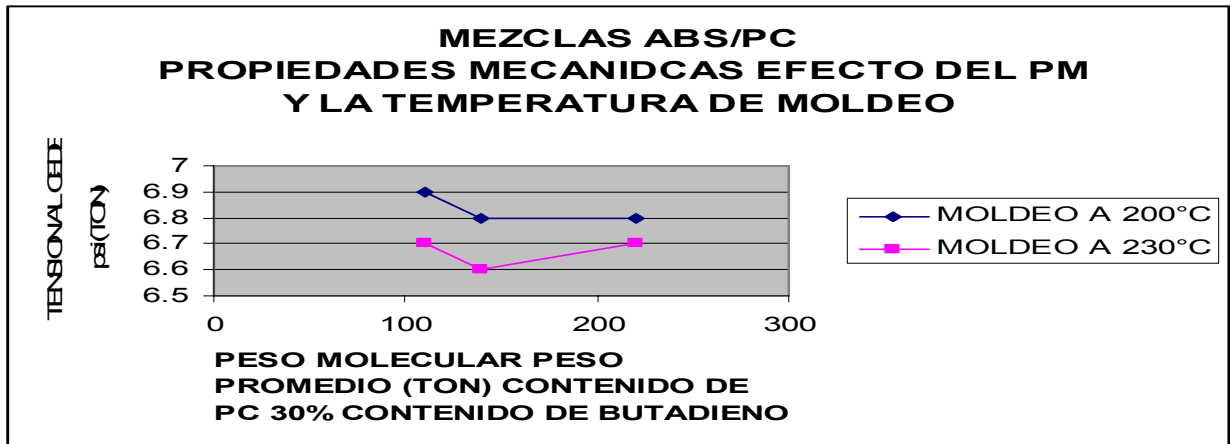
GRAFICA 20



GRAFICA No.21



GRAFICA No.22



5.3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE MOLDEO

Como se puede constatar en las graficas 18-22 la temperatura de moldeo no tiene realmente una influencia decisiva en las propiedades mecánicas en tensión o en flexión de las mezclas ABS/PC aunque definitivamente es ventajoso moldear estos materiales de preferencia a temperaturas bajas (200°C) evitando temperaturas excesivas (230°C) estos resultados concuerdan con lo señalado por Fritch (ref.5.10) quien reporta una ligera disminución de las propiedades mecánicas del ABS conforme se procesa el material a temperaturas más elevadas.

La débil influencia que tiene la temperatura de la máquina inyectora sobre las propiedades mecánicas finales de las mezclas ABS/PC puede explicarse teniendo en cuenta que normalmente, este tipo de propiedades dependen en polímeros reforzados con un elastómero como en el caso del ABS, de las características de la fase continua (termoplástico) y no de la fase dispersa (elastomérica).

Por esta razón aún cuando a temperaturas elevadas de moldeo se degrada oxidativamente la fracción butadiénica del ABS y ello afecta radicalmente las propiedades de impacto. De la mezcla sus propiedades mecánicas que depende sobre todo de la fase SAN y de la fase PC permanecen prácticamente inalteradas, puesto que estos polímeros tienen una estabilidad térmica considerable.

CAPITULO VI CONCLUSIONES

Los resultados calculados para las fracciones de volumen óptimos del componente acrilonitrilo en el copolímero SAN en la cual da mejor miscibilidad son muy cercanos a las de los datos experimentales publicados.

Para la mejor miscibilidad del policarbonato con el copolímero SAN, la fracción volumen de Acrilonitrilo en el copolímero SAN, se sugieren que sea de alrededor del 25% (cerca del 30% en peso)

Se estudió el efecto de diferentes variables de formulación (peso molecular de la fase SAN, contenido de policarbonato en la mezcla variables de operación (temperatura sobre las propiedades funcionales, mecánicas, reológicas, térmicas y de impacto de las mezclas ABS/PC llegando a las siguientes conclusiones:

1.- Conforme a lo esperados, tanto las propiedades mecánicas como la resistencia a la temperatura y a la fractura mejoraron considerablemente conforme se aumento la proporción de PC en la mezcla, la fluidez de las misma en cambio disminuyó en unos casos y aumento en otros al incrementar el contenido de PC, dependiendo de cual de los dos componentes de la aleación fuese de menor viscosidad el ABS o el PC

2.- Las propiedades mecánicas, la resistencia al impacto y la resistencia a la temperatura mejoraron también al incrementándose el peso molecular de la resina SAN utilizad en la mezcla, sin embargo , al mismo tiempo se tuvo que sacrificar la fluidez de la mezcla conforme se incrementó el peso molecular del SAN.

3.- La temperatura de moldeo es una variable de influencia decisiva sobre las propiedades funcionales de la mezcla ABS/PC al incrementar la temperatura de inyección se afectan negativamente las propiedades térmicas y mecánicas de estas mezclas y muy en particular, su resistencia al impacto, esto se explica por la degradación termo-oxidativa que sufre la fase elastomérica del ABS y porque se reduce la orientación de las macromoléculas en los especímenes moldeados.

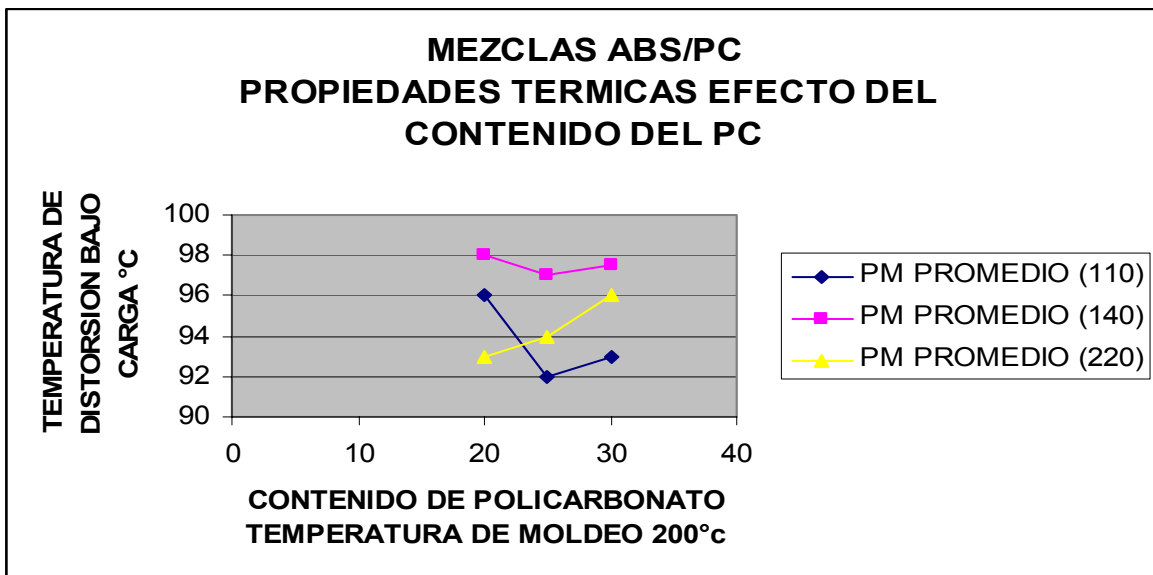
4.- El balance de propiedades de las mezclas ABS/PC obteniéndose en este estudio fue muy superior al reportado por Deamin y Chu(1996) en condiciones similares, nuestras muestras mostraron una mejor resistencia al impacto una mejor resistencia ala temperatura y una procesabilidad (fluidez) equivalente a la de las mezclas obtenidas por estos autores. Aunque la mejor funcionalidad de nuestras mezclas pudiera explicarse en parte por diferencias en los métodos de obtención de los especímenes de prueba (moldeo por inyección contra moldeo por extrusión de hoja) creemos que su origen estriba en que nuestra aleaciones tiene un mas alto grado de compatibilidad debido a que el contenido de

acrilonitrilo en la fase SAN del ABS es mayor los que lo hace mas miscible con el PC.

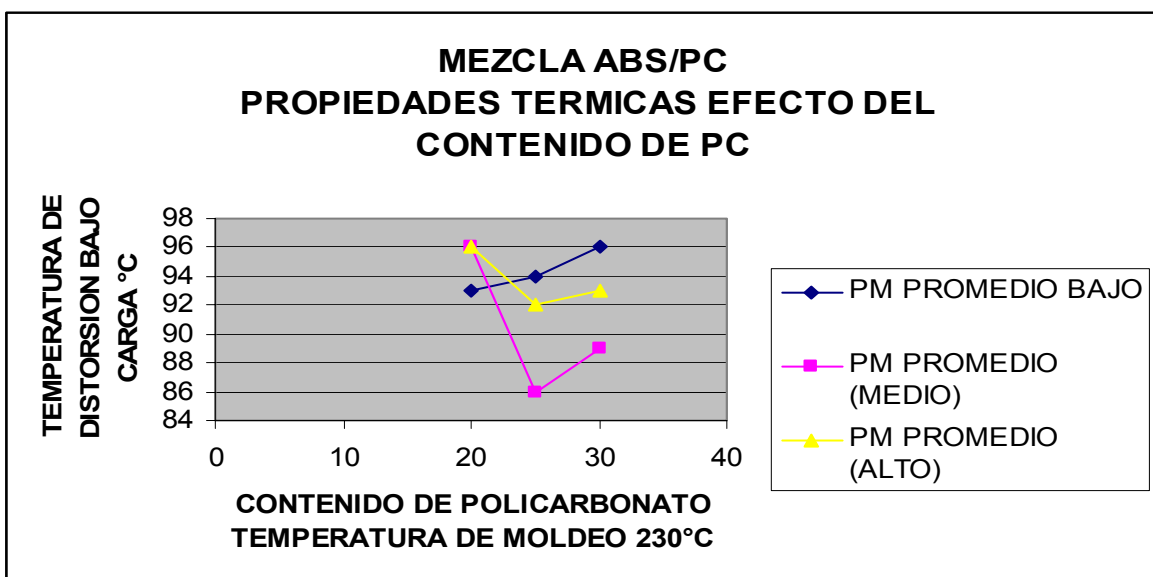
5.- Los ABS fabricados por Industrias Resistol son de optima calidad alcanzando la mejor miscibilidad con el PC por lo cual

Es posible obtener un resina termoplástico con un balance de propiedades óptimo para el moldeo de partes automotrices es decir con una resistencia al impacto Izod superior a 4lbf/in y una temperatura de distorsión bajo carga superior a 93°C mediante una mezcla ABS/PC que contenga 25% de PC , a condición que sea utilizada con temperaturas de moldeo inferiores de (200°C) para evitar la degradación.

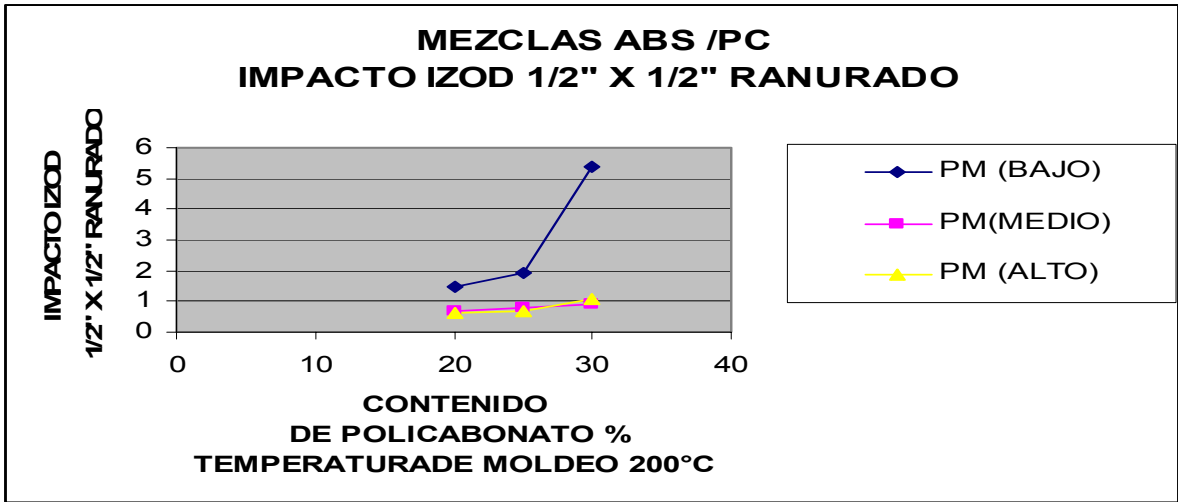
GRAFICA No.23



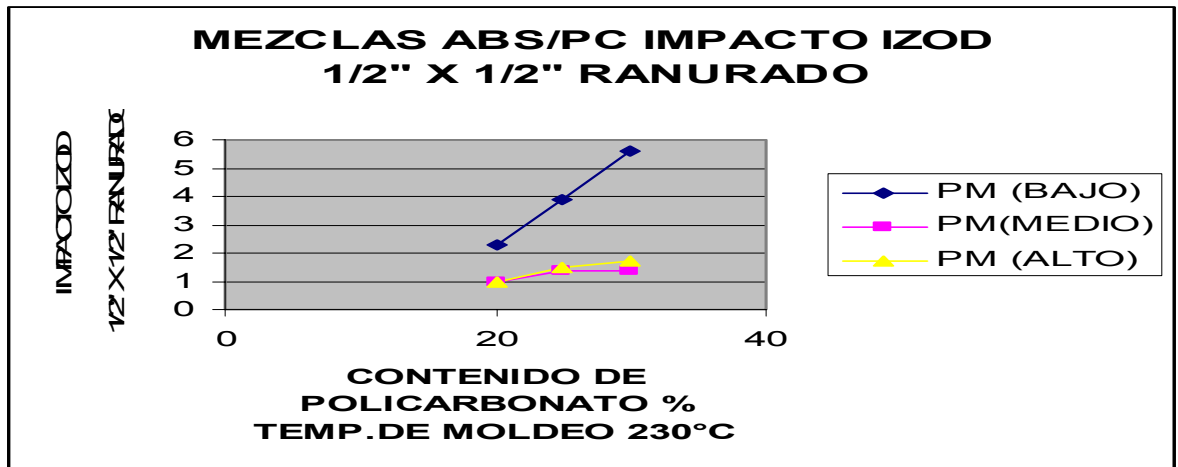
GRAFICA No.24



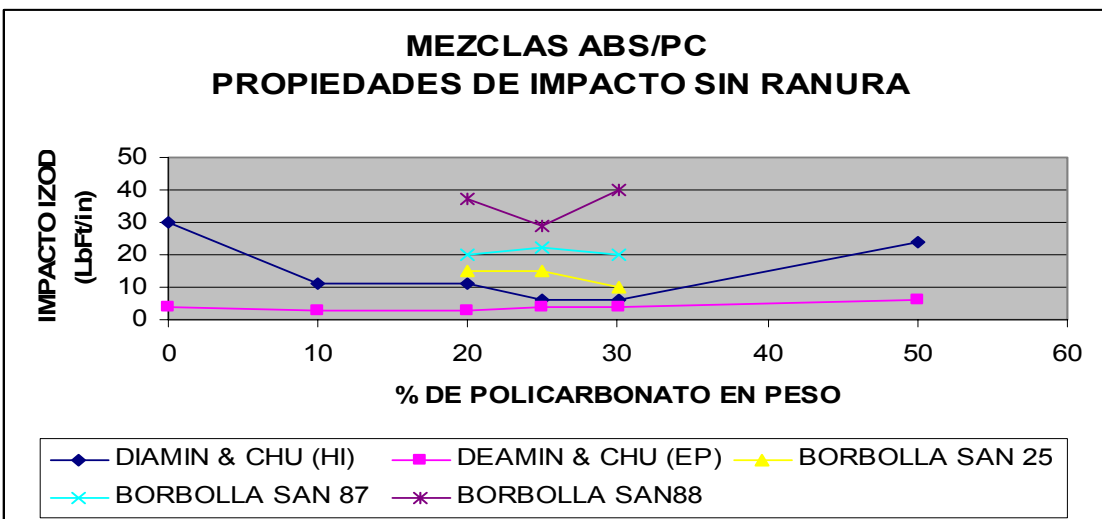
GRAFICA No 25



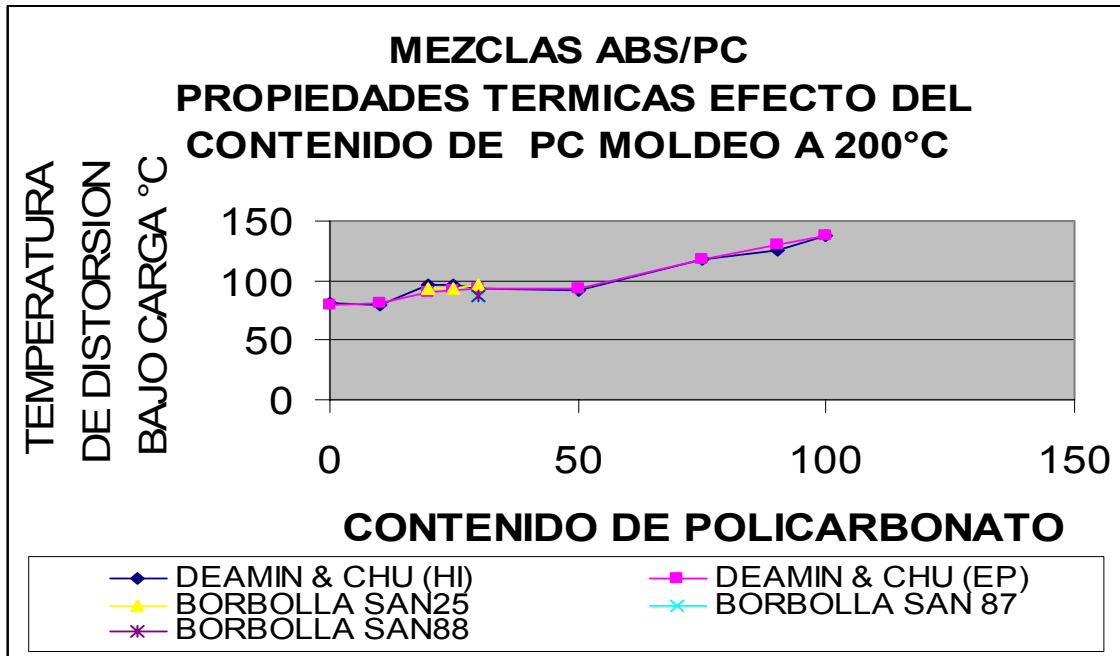
GRAFICA 26



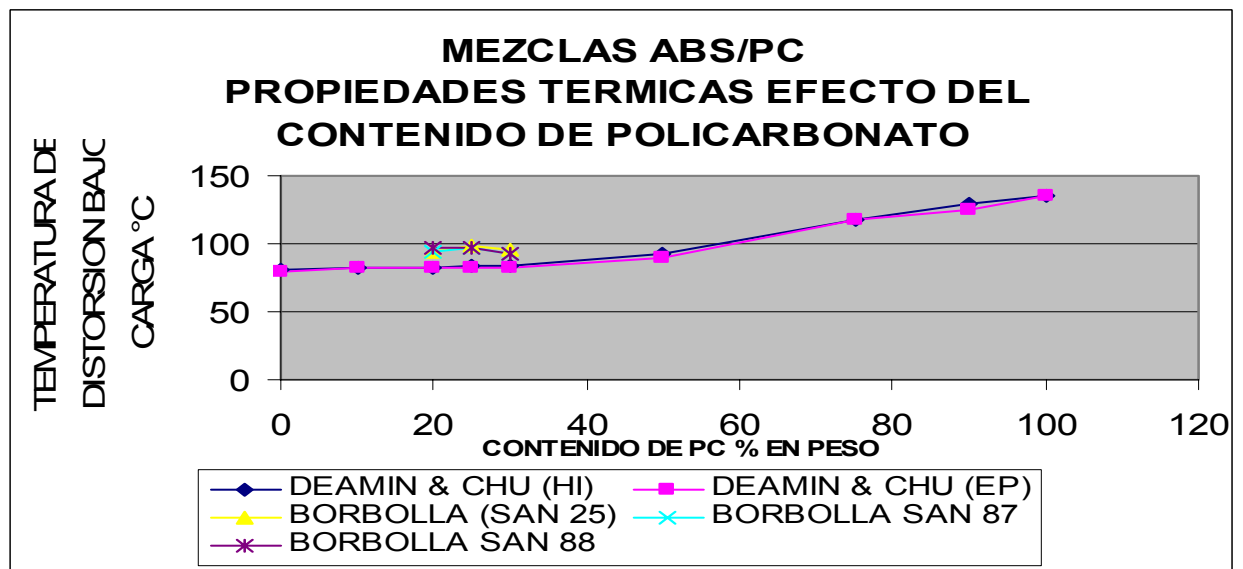
GRAFICA No 27



GRAFICA No.28



GRAFICA No.29



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Ref 4.1 Deamin y Chu; Universidad de Lowell, Massachussets 1986.
- Ref 4.2 Bucknall, C.B., Toughener Plasties, Applied Science Publishers, Londres (1977).
- Ref 4.3 Roberson, R.E., ACS Dir Org Coat Plast Prepr 34(1974) 229.
- Ref 4.4 Kusy, R.P. y D. T. Turner, polimer 15(1985) 470
- Ref 4.5 Plati E. y J.G. Williams, polymer E. Sci 15 (1975) 470.
- Ref 4.6 Freitg, D el al POLYCARBONATES, in Encyclopedia of Polymer Science an Engineering, 2nd edition John wiley interscience, Vol 11 nueva York (1989).
- Ref 4.7 Poul, D.P. y Newman. 1987.
- Ref 4.8 Grulke
- Ref 4.9 Bucknall,CB., Rubber Moldified Plastics, Cranfield Institute o technology Bedfor, Inglaterra.
- Ref 10 Fritch, L.W. ABS moldining Handbook, D. V. Rosalto (editor), Van nostrand Reinhold Co. Nueva York (1986)
- Ref 4.11 Neucome, J. M. POLYCARBONATE : PROCESSING INFLUENCES ON PROPERTIES, IN INYECCION.
- Ref 4.12 Peyser, P Glass transition temperature of Polymers on Polymer, handbook J. Brandrup y E. H. Immerguet (editors) Jonh Wiley Intercience, Nueva York (1998).
- Ref 4.13 Hahnfeld J. L. y B. D. Dalke, Styrene Polymers : Properties en Encyclopedia of polymer Science and Technology V 16, 2da. Edicion, Nueva York
- Ref4.14 Fred M Peng Monsanto Company Encyclopedia of Polymer Science Vol. 1 (458).

APENDICE I

	INDICE DE TABLAS	
	PÁGINAS	
TABLA1	PROPIEDADES DEL CARBONATO	5
TABLA 2	USOS DEL POLICARBONATO EN MEXICO	6
TABLA 3	PROPIEDADES DE RESINAS	7
TABLA4	PESOS MOLECULARES DEL ABS	15

TABLA 5	PROPIEDADES ELECTRICAS	18
TABLA 6	CAPACIDAD INSTALADA DE ABS.	24
TABLA 7	USOS EN EL MERCADO DE ABS	24
TABLA 8	PROPIEDADES DE LAS RESINA SAN	34
TABLA 9	FORMULACIONES UTILIZADAS	34
TABLA 10	VALORES REPORTADOS	48
TABLA 11	TEMPERATURA DE TRANSISION VITREA	48

APENDICE II	FIGURAS	
FIGURA No.1	REACCION PARA LA OBTENCION DE PC	
8		
FIGURA No.2	PRODUCCION DE PC VIA FOSGENACION DIRECTA	
12		
FIGURA No.3	ESTRUCTURA QUIMICA DEL ABS	
13		
FIGURA No.4	ESTRUCTURA QUIMICA DEL SAN Y ABS	
14		
FIGURA No.5	ESFUERZO ABS	
16		
FIGURA No.6	MODULOS	
17		
FIGURA No.7	RESISTENCIA A LA FATIGA	
17		
FIGURA No.8	PROCESO DE PRODUCCION EMULSION	
20		
FIGURA No.9	PROCESO DE PRODUCCION SUSPENSION	
21		
FIGURA No.10	PROCESO DE PRODUCCION MASA	
23		
FIGURA No.11	PROTOCOLO EXPERIMENTAL	
33		
FIGURA No.12	PROPIEDADES MECANICAS	
37		

APENDICE III	GRAFICAS	
GRAFICA No.1	FLUJO MELT INDEX 30%PC	39
GRAFICA No.2	FLUJO MELT INDEX 25%PC	39
GRAFICA No.3	FLUJO MELT INDEX 20%PC	39
GRAFICA No.4	REOMETIRA 20%PC	40
GRAFICA No.5	REOMETRIA 25%PC	40
GRAFICA No.6	REOMETRIA 30%PC	40
GRAFICA No.7	IMPACTO IZOD 1/2" X 1/2" RANURADO 20%PC	43
GRAFICA No.8	IMPACTO IZOD 1/2" X 1/2" RANURADO 25%PC	43
GRAFICA No.9	IMPACTO IZOD 1/2" X 1/2" RANURADO 30%PC	43
GRAFICA No.10	IMPACTO IZOD 1/2" X 1/2" S/RAN 20%PC	44

GRAFICA No.11	IMPACTO IZOD 1/2" X 1/2" S/RAN 25%PC	44
GRAFICA No.12	IMPACTO IZOD 1/2" X 1/2" S/RAN 30%PC	44
GRAFICA No.13	HDT 20 % PC	46
GRAFICA No.14	HDT 25 % PC	47
GRAFICA No.15	HDT 30 % PC	47
GRAFICA No.16	HDT COMPARADA CON Deamin y Chu	49
GRAFICA No.17	TENSION A LA RUPTURA 20%PC	51
GRAFICA No.18	TENSION A LA RUPTURA 25% PC	52
GRAFICA No.19	TENSION A LA RUPTURA 30% PC	52
GRAFICA No.20	TENSION CEDE 20%PC	52
GRAFICA No.21	TENSION CEDE 25% PC	53
GRAFICA No.22	TENSION CEDE 30% PC	53
GRAFICA No.23	HDT CONTRA % DE PC A 200°C	56
GRAFICA No.24	HDT CONTRA % DE PC A 230°C	56
GRAFICA No.25	IMPACTO % DE PC A 200°C	57
GRAFICA No.26	IMPACTO % DE PC A 230°C	57
GRAFICA No.27	IMPACTO % SIN RANURA 200°C	58
GRAFICA No.28	HDT 200°C COMPARATIVA	59
GRAFICA no.29	HDT 230°C COMPARATIVA	59
ANEXO 1	ENSAYOS	63
	TEMPERATURA DE DEFLEXION	
	IMPACTO IZOD	
	TENSION	
	EXTUSION	64
	INYECCION	

ANEXOS

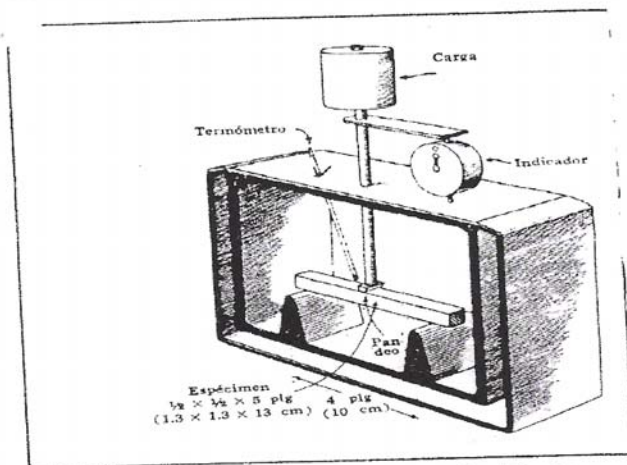


FIG. 12-11. Ensayo de temperatura de deflexión

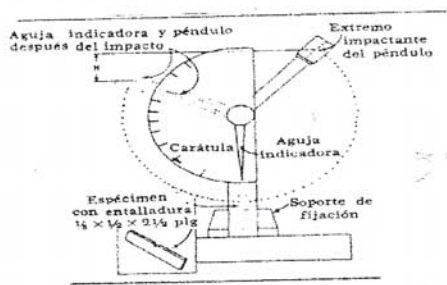


FIG. 12-6. Ensayo de Izod

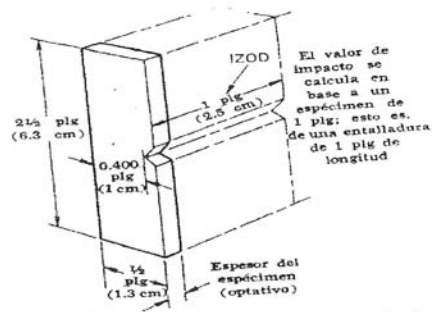


FIG. 12-7. Especimen para ensayo Izod

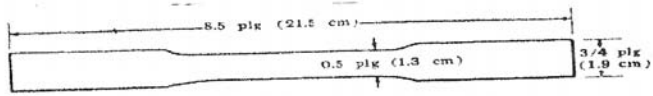
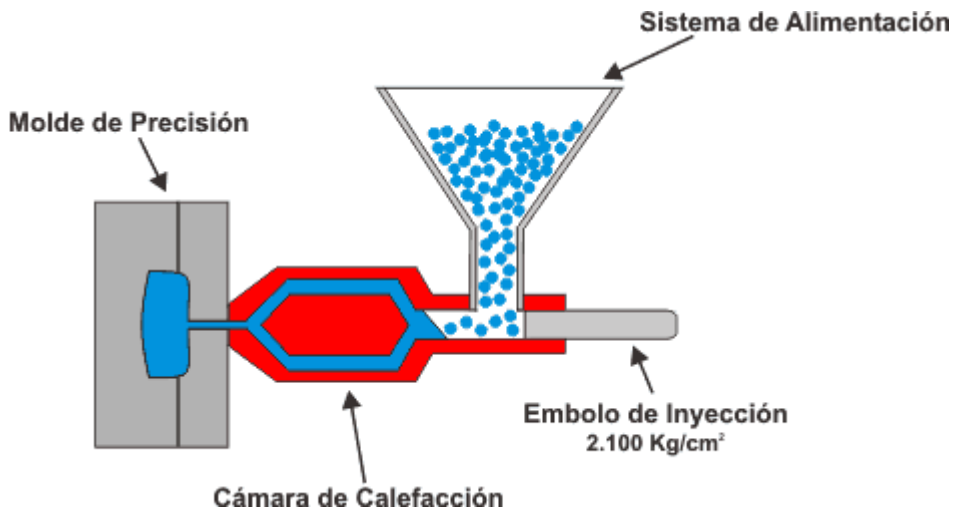


FIG. 12-1. Especimen para ensayo de tracción

* Véase ASTM D618 (acondicionamiento de plásticos).

1) Moldeo por inyección

Un émbolo o pistón de inyección se mueve rápidamente hacia adelante y hacia atrás para empujar el plástico ablandado por el calor a través del espacio existente entre las paredes del cilindro y una pieza recalentada y situada en el centro de aquél. Esta pieza central se emplea, dada la pequeña conductividad térmica de los plásticos, de forma que la superficie de calefacción del cilindro es grande y el espesor de la capa plástica calentada es pequeño. Bajo la acción combinada del calor y la presión ejercida por el pistón de inyección, el polímero es lo bastante fluido como para llegar al molde frío donde toma forma la pieza en cuestión. El polímero estará lo suficiente fluido como para llenar el molde frío. Pasado un tiempo breve dentro del molde cerrado, el plástico solidifica, el molde se abre y la pieza es removida. El ritmo de producción es muy rápido, de escasos segundos



2) Moldeo por extrusión

En el moldeo por extrusión se utiliza un transportador de tornillo helicoidal. El polímero es transportado desde la tolva, a través de la cámara de calentamiento, hasta la boca de descarga, en una corriente continua. A partir de gránulos sólidos, el polímero emerge de la matriz de extrusión en un estado blando. Como la abertura de la boca de la matriz tiene la forma del producto que se desea obtener, el proceso es continuo. Posteriormente se corta en la medida adecuada.

