

TERMOFORMABILIDAD Y RECICLADO PRIMARIO DE LAMINAS DE ABS: RELACION ESTRUCTURA – PROPIEDADES - PARAMETROS DEL PROCESO

¹*F. Soriano C., ¹P Acuña, ²Manuel Fraga

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coahuila. C. P. 25100. fsoriano@ciqua.mx

²Facultad de Ciencias Químicas de la U. A. de C. Blvd. Venustiano C., Saltillo Coahuila

En el presente trabajo se procesó repetitivamente ABS mediante extrusión y termoformado (6 ciclos). Al material producto de cada ciclo se le determinó el contenido de gel (CG), el grado de injerto (GI), el índice de hinchamiento (IH) y la distribución de pesos moleculares. El análisis de dichas determinaciones arrojó que la microestructura de la fase elastomérica del ABS presentó cambios significativos debido a reacciones de entrecruzamiento e injerto provocadas por la temperatura y los esfuerzos de corte presentes en el proceso de extrusión. Así mismo, se observó una disminución de los pesos moleculares de la matriz de poliSAN (\overline{M}_w y \overline{M}_n) y se determinó la morfología de los ABS donde, en el primer ciclo, las partículas elastoméricas presentan una excelente dispersión, mientras que en el sexto ciclo, existen aglomeraciones entre las partículas. Lo anterior, se reflejó en la evaluación de propiedades finales: las propiedades tensiles no presentaron variaciones significativas con el número de ciclos sin embargo, la resistencia al impacto presentó una disminución del 20%, crítico en este tipo de materiales. El índice de fluidez (MFI) se incrementó en función del aumento en el número de ciclos, lo que dio lugar a un aumento en el factor de variación de distribución de espesores de pared (FV) en los ciclos 3, 4 y 5.

Introducción

El ABS es un material heterogéneo producido a partir de acrilonitrilo, butadieno y estireno, donde cada monómero le confiere propiedades específicas, y está constituido por dos fases: una fase continua termoplástica de SAN y una fase dispersa de hule de PB injertado con SAN (PB-g-SAN) ¹ la cual puede eventualmente presentar SAN ocluido. Esta fase dispersa le proporciona al ABS una alta resistencia al impacto y la conjunción de los diferentes parámetros moleculares-morfológico de ambas fases permite que estas resinas ofrezcan una combinación única de propiedades tales como: tenacidad, rigidez, resistencia química y calidad de apariencia superficial, así como la posibilidad de poder procesarse mediante casi cualquier método convencional de transformación en piezas complejas ²⁻³

El ABS es un material ideal para ser moldeado por termoformado, ya que posee gran tenacidad y alta estabilidad dimensional tanto en estado sólido como en fundido, siendo sus principales aplicaciones destinadas a la fabricación de equipo de cómputo (computadoras y teclados) y telecomunicaciones (teléfonos, celulares, módems) ²⁻³, entre otras. El ABS, en virtud de ser un termoplástico, es posible volverlo a fundir y reutilizarlo en repetidas ocasiones, siempre y cuando esté adecuadamente estabilizado con antioxidantes y estabilizadores térmicos ya que el ABS es muy sensible a la degradación o envejecimiento debido a su componente elastomérico ⁷.

Dada la amplia gama de aplicaciones que tiene el ABS en la industria transformadora de polímeros y debido a la inexistencia de estudios en cuanto a la influencia que pueden provocar los cambios en los parámetros físico-químicos provocados por el procesamiento repetitivo sobre las propiedades reológicas y por ende, sobre la procesabilidad del material resultante, en el presente trabajo se estudió la influencia del número de ciclos de procesamiento sobre las propiedades micro- y macroscópicas del ABS, a fin de establecer hasta qué número de ciclo es factible fabricar productos termoformados con características de calidad similares o bien cercanas a las propiedades del ABS virgen, sin detrimento en su procesabilidad.

Sección Experimental.

Un ABS comercial (BASF HI10) fue extruido repetitivamente (6 ciclos), para lo cual se utilizaron dos Extrusores Monohusillo Killion modelo KTS-100 y Killion modelo KL 100 de una pulgada de diámetro y un L/D 24 y 30, respectivamente. La velocidad de operación fue de 100 rpm y el perfil de temperaturas fue de 140-230°C para ambos extrusores, obteniéndose en cada ciclo láminas extruidas de 30 x 30 cm con un espesor de 0.8 mm. Las láminas con mejor apariencia fueron seleccionadas para evaluar su termoformabilidad y el resto se pasó por un molino de cuchillas CONAIR WORTOX modelo JC-1016 para su posterior moldeo por inyección (Inyectora Industrial FCS-2100 modelo HT 150) y evaluación del módulo de Young y resistencia al impacto.

El contenido de gel (CG), grado de injerto (GI) e índice de hinchamiento (IH) se determinaron siguiendo la técnica de Gasperowics⁸ disolviendo 1 gr de ABS de cada ciclo de procesamiento en 30 ml de Tetrahidrofurano (THF) durante 24 horas. La fase elastomérica se separó de la fase de SAN mediante centrifugación (Ultracentrifuga Beckman Allegra 6412). Los pesos moleculares de la fase continua se determinaron por SEC, utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard Serie 1100 equipado con tres columnas ultrastayragel (10⁵, 10⁴, 10³, Å). La morfología de los ABS se determinó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y las propiedades de flujo (MFI) de acuerdo a la norma ASTM 435. El factor de variación de distribución de espesores de pared (CV) se determinó de acuerdo a lo reportado por Aroujalian et. al⁹ y la resistencia a la tensión y al impacto, de acuerdo a las normas ASTM D-638 y D-256, respectivamente.

Resultados y Discusión.

Propiedades Físico-químicas.

En la Figura 1a) se observa que tanto el grado de injerto (GI) como el contenido de gel (CG) no presentan variaciones significativas con el número de ciclos, presentando el producto del primer ciclo tan sólo un pequeño incremento del orden del 10-13%, respecto de los valores del ABS virgen.

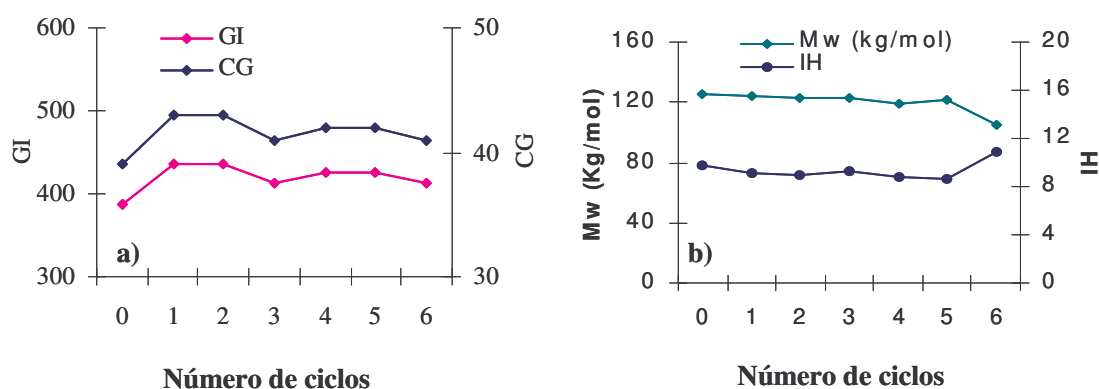


Figura 1.- Características físico-químicas de los ABS en función del número de ciclos.

En lo que concierne al índice de hinchamiento (IH), parámetro que está relacionado con la densidad de reticulación (δ_R) de la fase hule ($\delta_R = 1/IH$), se observa en la Figura 1b), que durante los primeros 5 ciclos existe solo una pequeña disminución, hasta un 10% respecto del ABS virgen. En el material, producto del sexto ciclo de reprocesamiento, éste presenta un IH 25 % mayor respecto del reportado para el ciclo 5 y un 11 % superior respecto al ABS virgen. El aumento en el IH se atribuye al rompimiento del entrecruzamiento químico (disminución de δ_R), lo cual provoca mayor volumen libre donde el solvente utilizado puede alojarse. En cuanto al análisis de la fase continua, en la Figura 2 se muestran los valores del peso molecular del SAN ($\overline{M_w}$) observándose que para los primeros cinco ciclos, así como para el ABS virgen, existen ligeras variaciones en los valores sin embargo, para el material producto del sexto ciclo, el $\overline{M_w}$ disminuye aproximadamente un 16% respecto del material virgen y los ciclos anteriores. Este comportamiento pone en evidencia la degradación que sufre la matriz como consecuencia de las altas temperaturas y los altos esfuerzos de corte durante el procesado.

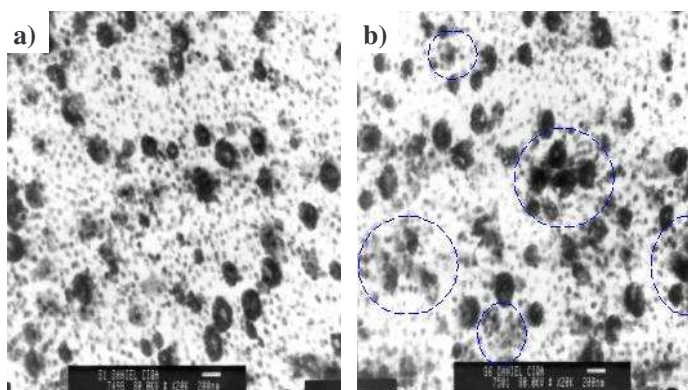


Figura 2.- Morfología del ABS: a) virgen y b) con 6 ciclos de procesamiento.

Propiedades mecánicas

En la Figura 3a, se aprecia por un lado, que el módulo de Young no presenta variaciones significativas conforme aumenta el número de ciclos (máxima variación = 2.5%). Por otro lado, los valores de resistencia al impacto decrecen a partir del segundo y hasta el sexto ciclo de proceso (disminución del orden del 20% respecto del ABS virgen). Este comportamiento se atribuye precisamente a la coalescencia o aglomeración de partículas y mala dispersión y/o distribución de las mismas en la matriz lo que provoca una deficiente capacidad por parte de la fase elastomérica, para deformarse bajo los mecanismos de shear yielding y crazing, típicos de una matriz dúctil como el SAN.

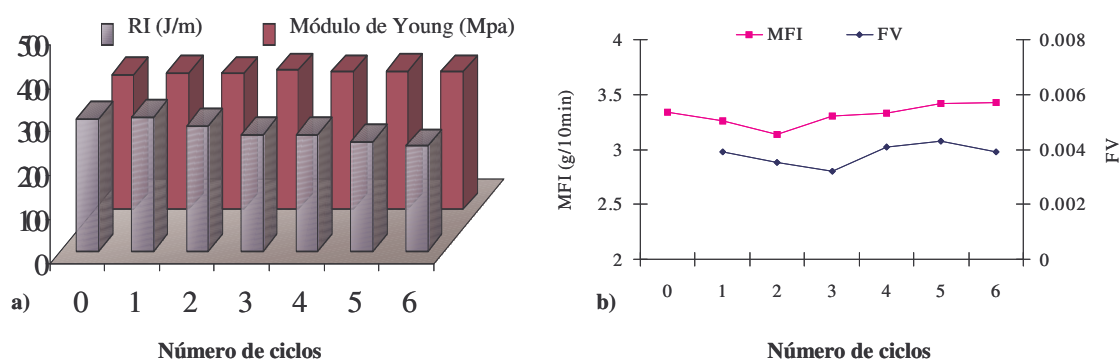


Figura 3.- Propiedades finales de los ABS evaluados en función del número de ciclos

Índice de fluidez y factor de variabilidad

Respecto al índice de Fluidez (MFI) en la Figura 3b se observa que éste presenta una muy ligera variación (del orden del 4% respecto del material virgen), para los materiales procesados con 5 y 6 ciclos, como consecuencia de la disminución del \overline{M}_w .

Los valores de FV reportados en la Figura 3b por su parte, presentan una ligera disminución (aproximadamente del orden del 18%) en los ciclos 1 y 2 provocado principalmente por la disminución del MFI (aumento de la viscosidad) en estos ciclos. Así mismo, el ligero aumento en el GI provoca un aumento en el comportamiento elástico del ABS, dando mayor integridad a las láminas¹⁰. En los ciclos posteriores, el FV se incrementa nuevamente superando el valor obtenido para el ABS con un ciclo de procesado, lo que genera una disminución en la integridad y estabilidad de la lámina termoformada (incremento de MFI) y en consecuencia la distribución de espesores de pared es más difícil de controlar.

Conclusiones.

Respecto a las propiedades fisicoquímicas, se establece que el procesado repetitivo del ABS por 6 ciclos, provoca ligeros cambios tanto en la fase elastomérica como en la matriz de SAN. Los cambios producidos en la microestructura de la fase elastomérica no provocan cambios relevantes en cuanto a las propiedades tensiles de los ABS producidos sin embargo, la resistencia al impacto disminuye hasta 20% respecto al valor obtenido para el ABS virgen. Finalmente, los cambios sufridos durante el procesado repetitivo tanto en la fase elastomérica como en la fase continua cambian, si no significativamente, el marco de procesabilidad del ABS, de acuerdo a la fluctuación que presenta el comportamiento del FV con el número de ciclos.

Referencias

1. "Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno", Enciclopedia del Plástico. I. M. P. I., 1ª Edición, México (1996), Cap. IX.
2. ABS, *Modern Plastics International* ISSUE, Mid-October (1988).
3. ABS, *Modern Plastics International*, Vol 19 December (1989).
4. Morneau, G. A.; Pavelich, W. A.; Roettgerr, C. G.; in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 1, 3rd Ed. Wiley-Interscience, NY, 1978, pp. 443-455.
5. Echte, A.; in "Rubber Toughened Plastics", Riew, K.; American Chemical Society, pp. 15-63, (1989).
6. "Polymeric Materials Encyclopedia", Vol. 1, CRC Press, p. 82, (1996)
7. L.F. Ramos de Valle y S. Sánchez Valdez, *Vulcanización y Formulación de Hules*. Ed. Limusa, México (1999), pag.117.
8. A. Gasperowicz and W. Laskawski, *Journal of Polymer Science Polym. Chem.*, **14**, 2875 (1976).
9. A. Aroujalian, M. O. Ngadi and J-P. Emond, *Advances in Polymer Technology*, **16**, 2,
10. Throne J. I., "Thermoforming", Hanser Publishing, (1987).